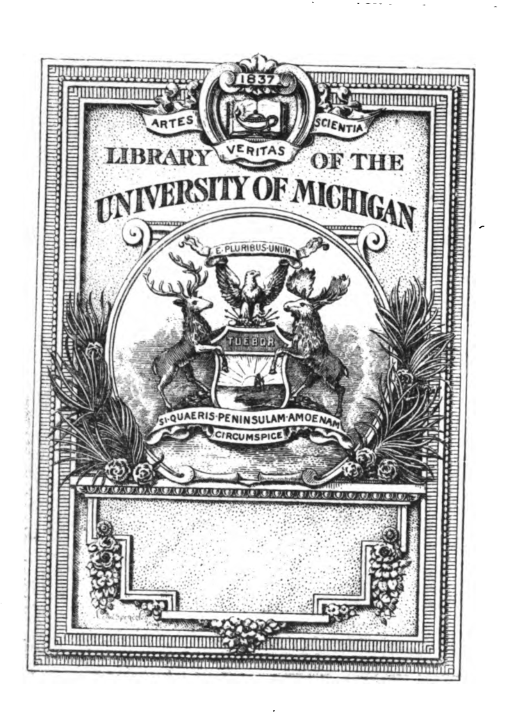
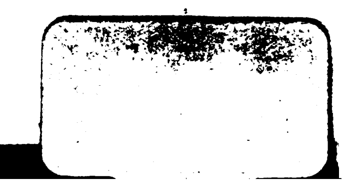
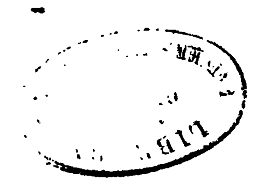

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI·QUAERIS·PENINSULAM·AMOENAM
CIRCUMSPICE





ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1858.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LIV.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1858.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

USAGE DU GAZ COMME COMBUSTIBLE

DANS

L'ANALYSE ORGANIQUE,

PAR M. A.-W. HOFMANN.

Il y a quelques années, je décrivis un fourneau à gaz dont je me servais alors pour la combustion. L'appareil en question a donné des résultats très-exacts; mais il avait quelques imperfections que je n'ai pas manqué de signaler à cette époque. La toile métallique au-dessus de laquelle on allume le mélange de gaz et d'air est rapidement détruite et doit être souvent renouvelée; elle est fréquemment perforée durant la combustion, la flamme descend alors et la chaleur ne peut plus être régularisée. Toutefois le plus grand inconvénient de ce fourneau provient de ce que la température n'est pas toujours suffisante pour une combustion par la méthode ordinaire; de manière que la combustion des substances mêmes qui, mélangées avec l'oxyde de cuivre, brûlent facilement dans un feu de charbon, doit nécessairement être complétée par un courant

d'oxygène. La simplicité de la méthode originale de M. Liebig, qui a tant contribué aux progrès rapides de la chimie organique, expose ainsi à de regrettables complications.

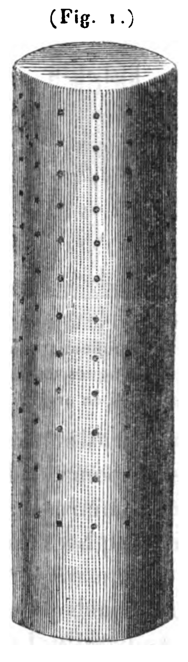
Le fourneau à combustion que j'ai décrit a été souvent modifié. Toutefois les changements indiqués ont rapport généralement à des parties spéciales de l'appareil. Le mode d'admission du gaz a été changé : au lieu du piston que j'avais adapté, un système de soupapes ou de robinets a été trouvé par d'autres d'un usage plus facile; mais dans la plupart des cas on a conservé la méthode originale de brûler un mélange de gaz et d'air sur une toile métallique. Là même je n'étais pas parfaitement satisfait de mon appareil; j'ai pendant ces dernières années essayé presque tous les changements qui ont été proposés par d'autres sans obtenir néanmoins un fourneau possédant toutes les qualités que je pouvais désirer.

J'ai par conséquent essayé de nouvelles constructions, et, en dernier lieu, j'ai laissé l'ancienne méthode entièrement de côté. Après beaucoup de temps et de travail consacré à ce sujet, je suis enfin arrivé à un appareil qui m'a non-seulement satisfait personnellement, mais qui a été rapidement adopté dans les laboratoires de Londres.

Depuis plusieurs années on trouve en Angleterre, dans le commerce, un chauffeur d'argile d'une construction particulière connu sous le nom d'*atmopyre burner*, qui, je pense, n'a pas obtenu des chimistes l'attention qu'il méritait. C'est un cylindre creux d'argile cuite, ouvert en bas et fermé au sommet et ayant un grand nombre de perforations sur les côtés. Ceux dont je me sers et qui sont représentés dans la *fig.* 1 ont $0^{m},085$ de hauteur, 2 centimètres de diamètre extérieur et 1 centimètre de diamètre intérieur. Les perforations, du diamètre d'un trou d'épingle à peu près, sont rangées en lignes; leur nombre varie. Les cylindres que j'emploie ont dix lignes, chacune de quinze trous. Un de ces cylindres d'argile, posé sur un bec ordi-

naire (à flamme en œil de chauve-souris) et dont le robinet

(Fig. 1.)



a été ajusté convenablement, permet de brûler le gaz avec une flamme parfaitement bleue qui enveloppe le cylindre et le rend en peu de temps incandescent.

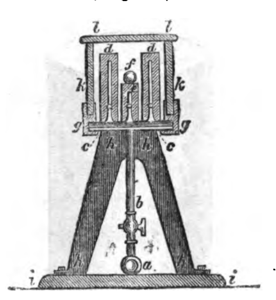
Ces chauffeurs d'argile étant très-faciles à obtenir et réellement indestructibles, j'ai essayé de construire un fourneau à combustion complète en réunissant un grand nombre de cylindres. Le résultat de l'expérience a surpassé mon attente.

La disposition de l'appareil étant indiquée par les figures intercalées dans le texte, quelques remarques suffisent à l'explication.

Dans un tube horizontal en laiton *a* de 90 centimètres de longueur et de 2 centimètres de largeur, *fig.* 2, communiquant aux deux bouts avec le système à gaz du labora-

toire, sont vissés de vingt-quatre à trente-quatre tubes ver-

(Fig. 2.)

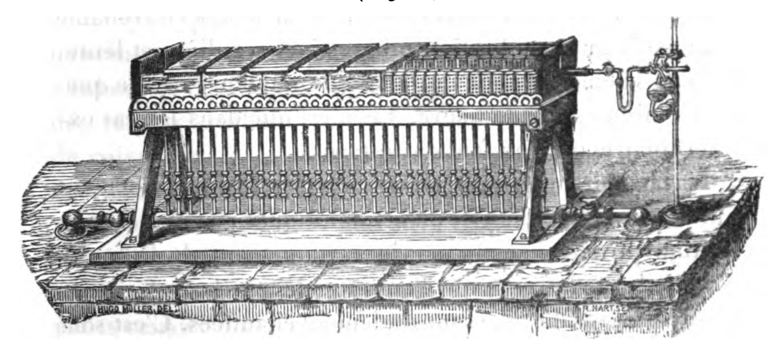


a tube horizontal; *b* tube vertical pourvu de robinet; *cc* traverse pour les becs; *dddd* chauffeurs; *e* petit chauffeur; *f* tube à combustion; *gg* châssis en fer; *hh* supports en fonte; *ii* plaques en fonte; *kk* plaques de côté en argile; *ll* plaques couvrantes, aussi en argile.

ticaux *b*. Les tubes, de 1 centimètre d'épaisseur et 13 centimètres de hauteur, sont pourvus de robinets, et portent des traverses *c c* de 9 centimètres de longueur et $0^{m},015$ de diamètre pour recevoir cinq becs ordinaires (à flamme en œil de chauve-souris) consumant $0^{mc},1$ de gaz pour l'effet lumineux complet, sur lesquels on a fixé un nombre correspondant de chauffeurs d'argile. Les cylindres *dddd* ont les dimensions données plus haut, à l'exception de celui du milieu *e* qui a seulement $0^{m},045$ de hauteur et 70 ou 80 perforations. Il sert de support au tube à combustion *f* qui se trouve ainsi couché dans un lit d'argile chauffé. Le système de traverses, posées côte à côte, acquiert une stabilité suffisante au moyen d'un fort châssis en fer *g g* reposant sur deux supports solides *h h* en fonte, vissés sur une plaque *i i* aussi en fonte. Le châssis en fer *gg* a de plus une rainure pour recevoir des plaques d'argile *kk* qu'on peut ôter à volonté. Elles sont de la même hauteur que les chauffeurs les plus hauts, qu'elles débordent d'à peu près $0^{m},015$, parce qu'elles reposent sur le châssis. Enfin des plaques *ll* aussi en argile, placées sur les plaques de côté *kk*, servent à couvrir le fourneau.

La disposition entière de l'appareil sera mieux comprise si on jette un coup d'œil sur la vue perspective donnée *fig*. 3.

(Fig. 3.)



Dans la partie antérieure contiguë à l'appareil à potasse, les plaques de côté et les plaques couvrantes ont été omises de manière à montrer la disposition des chauffeurs. Pendant la combustion tous les chauffeurs sont couverts, comme le montre la partie postérieure de l'appareil.

Il est digne d'observation que l'efficacité de l'appareil dépend de la disposition des chauffeurs. D'après de nombreuses expériences faites à ce sujet, l'espace le plus convenable entre les divers chauffeurs doit être à peu près de 3 millimètres. Il est très-important, afin d'obtenir une température parfaitement uniforme, que toutes les traverses portant les chauffeurs soient à distances égales. Leur position est donc fixée par des rainures convenables dans le châssis en fer.

L'usage du fourneau ne demande presque aucune remarque spéciale. Selon la longueur du tube à combustion, on ouvre, au commencement de l'opération, de huit à dix robinets, dans tous les cas le plus grand nombre possible. Si l'on a eu soin de régler la quantité de gaz, soit par les robinets du tuyau horizontal, ou par ceux des tubes verticaux, en dix ou douze minutes la portion allumée du fourneau

se trouvera dans un état d'incandescence parfaite, comparable seulement à la masse de charbon en ignition dans un fourneau en combustion ordinaire. Après cela, il ne reste plus qu'à ouvrir les autres robinets en temps convenable pour avoir une combustion progressive, régulière et lente. Le temps demandé pour une analyse complète varie de quarante minutes à une heure. Ce n'est que dans les cas extraordinaires qu'il en faut davantage.

La chaleur provenant de ce fourneau est extrêmement uniforme, et comme elle est communiquée au tube à combustion principalement par le rayonnement de la masse d'argile incandescente qui l'entoure, les parties inférieures et supérieures du tube sont également chauffées. C'est sous ce rapport que l'appareil nouveau diffère des dispositions antérieures du même genre. La température qu'il est capable de produire est entièrement à la disposition de l'opérateur. Poussée au plus haut degré, elle égale la plus forte chaleur d'un fourneau de combustion à charbon, température à laquelle fondent facilement les tubes de Bohême les plus réfractaires. En ajustant convenablement les robinets, il est possible toutefois de maintenir le fourneau à toutes les températures qu'on peut désirer; il ne faut que très-peu de pratique pour obtenir une idée correcte de la température, en regardant dans le canal occupé par le tube et observant la couleur des cylindres incandescents. Toutefois, je dois remarquer que la chaleur produite est plutôt au-dessus qu'au-dessous du degré dont on a besoin généralement. Je préfère donc, dans tous les cas, protéger le tube à combustion par une enveloppe métallique; j'emploie à cet effet une toile métallique ordinaire en laiton, qu'on manipule plus facilement et qui résiste plus longtemps que les feuilles de clinquant dont on se sert habituellement.

Il est évident, d'après ce que je viens de dire, qu'on peut se servir de ce fourneau pour beaucoup d'opérations où le charbon a été considéré jusqu'ici comme presque indispen-

sable : dès qu'il a été en usage, il a servi dans tous les genres d'analyse, depuis la combustion de l'éther jusqu'à la détermination du carbone dans la fonte. Il est à peine besoin de remarquer que la combustion peut être faite avec ou sans oxygène, selon les circonstances. Dans toutes les opérations à tubes, en faisant passer des vapeurs ou des gaz à travers des tubes chauffés au rouge, en réduisant de la tournure de cuivre, etc., on peut se servir de cet appareil avec un égal avantage. Pour la dernière opération, si fréquemment répétée au laboratoire, je trouve convenable d'arranger le fourneau de manière à obtenir par l'introduction d'un second rang de petits chauffeurs à la place des grands, deux petits canaux dans lesquels deux tubes de verre réunis à l'aide du caoutchouc au même appareil à hydrogène puissent être chauffés en même temps. De la même façon, deux tubes à combustion, remplis de même manière d'un mélange semblable, ont été chauffés simultanément. Si l'on emploie de courts tubes, comme pour les déterminations d'azote, rien n'empêche d'obtenir un avantage additionnel en opérant simultanément des deux côtés de l'appareil.

Un des principaux mérites de cet appareil est la durée: après avoir servi presque tous les jours pendant dix mois, le fourneau monté dans mon laboratoire est dans ce moment aussi bon que neuf. Les chauffeurs d'argile, comme je l'ai dit déjà, sont presque indestructibles; mais quand même un chauffeur casserait, on pourrait rapidement le remplacer, même pendant l'analyse. Les plaques d'argile bien cuite sont aussi d'une longue durée, et souvent on peut s'en servir pendant des mois, même lorsqu'elles se fendent. Dès le commencement, je craignais que les petits trous dans les chauffeurs d'argile ne fussent bouchés par du carbone ; mais le mélange de gaz et d'air atmosphérique est si parfait, la diffusion de la combustion si grande (dans l'appareil dont je me sers, le gaz sort par vingt-quatre mille

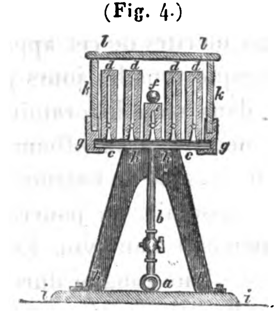
à vingt-cinq mille ouvertures), qu'il n'y a dépôt de carbone ni sur les chauffeurs ni dans les trous.

Il ne me reste maintenant qu'à mentionner quelques expériences faites pour déterminer la quantité de gaz brûlé par l'appareil. On a trouvé qu'une combustion d'une heure de durée, et demandant toute la longueur du fourneau (trente-quatre rangées de chauffeurs), consumait de $2^{mc},2$ à $2^{mc},5$, le maximum observé étant $2^{mc},8$. Pour une détermination de carbone avec vingt-quatre rangs de chauffeurs, qui dure généralement quarante minutes, il fallait $1^{mc},4$ à $1^{mc},7$; pour une détermination d'azote $0^{mc},7$ à $0^{mc},8$.

De ces données, il résulte évidemment que l'appareil est très-économique, surtout dans les localités où le gaz est à bas prix, et le charbon d'un prix élevé, et que dans des laboratoires où il se fait beaucoup de combustions, le bénéfice sur la dépense du combustible couvrira bientôt la dépense intrinsèque de l'appareil.

Le prix de l'appareil et la consommation de gaz peuvent être encore diminués en réduisant le nombre des rangées de chauffeurs de cinq à trois. La *fig.* 4 montre une coupe

(Fig. 4.)



d'un tel fourneau, qui m'a donné de très-bons résultats.

Ce fourneau ne donne pas naturellement le même degré de température que le grand appareil, et le temps qu'il demande pour produire l'effet est aussi de quelques minutes de plus, mais les combustions n'exigent que dans peu de

cas une plus haute température. Un tel appareil est aussi très-convenable pour des expériences de cours, où l'on pourrait encore faire une simplification additionnelle en diminuant le nombre des robinets.

RECHERCHES SUR LA GRANDEUR APPARENTE DES OBJETS;

PAR M. N. LUBIMOFF.

I. — *Considérations générales.*

La théorie de l'œil, comme instrument d'optique, a été l'objet de plusieurs travaux remarquables. Mais la complication de cet organe rend la question très-difficile pour les recherches mathématiques. La théorie mathématique, créée par l'abstraction, se rattache au monde idéal et peut facilement omettre quelques-uns des éléments qui néanmoins jouent un rôle important dans la production du phénomène naturel. Dans les cas complexes, l'expérience est le seul guide bien sûr, parce qu'elle étudie le phénomène tel qu'il existe réellement. La théorie, de son côté, doit éclairer la voie et montrer la forme idéale dont le phénomène naturel s'approche plus ou moins.

Malheureusement la question sur la formation des images dans l'œil se prête mal à la recherche expérimentale. Les expériences sur les yeux des animaux morts permettent d'étudier l'organe quand il est déjà changé et inerte; des observations précises sur ce qui se passe sur la rétine des yeux vivants et en fonction sont impossibles. Dans cet état de choses, chaque phénomène qui dépend de la marche des rayons dans l'œil et qui peut être soumis aux recherches expérimentales doit attirer l'attention. Tout le monde sait que la grandeur apparente d'un objet diminue avec sa distance à l'œil. On dit toujours que cette grandeur est inversement proportionnelle à la distance, comme le

demande la valeur de l'angle visuel déterminée par de simples considérations géométriques qui représentent l'œil comme un seul point mathématique. La théorie mathématique s'occupe de la distance à laquelle se forment les images dans l'œil, de la faculté que celui-ci possède de s'accommoder aux distances, mais laisse de côté la question relative à la grandeur des images produites sur la rétine et admet implicitement la même loi, avec cette différence qu'elle place le sommet de l'angle visuel soit au milieu de la pupille, soit à un point intérieur de l'œil, dont les propriétés se rapprochent le plus de celles dont jouit le centre optique. Maintenant cette conclusion ne repose sur aucune expérience précise, faite à de petites distances, c'est-à-dire dans les conditions où les différences doivent être le plus sensibles.

J'ai pensé que l'étude expérimentale de la question, faite par une méthode très-simple, qui consiste à placer à différentes distances les objets de même forme, mais de grandeur différente, et à observer leur superposition apparente, pouvait mener à quelques résultats utiles. Les expériences que je décris plus loin révèlent plusieurs faits nouveaux et démontrent leur cause physique. Je ne pouvais pas les ramener à la théorie mathématique, et ce serait peut-être difficile pour un phénomène qui dépend en même temps et des propriétés optiques de l'œil et de la loi d'après laquelle nous transportons dans le monde extérieur les impressions reçues sur la rétine.

Pour rendre l'exposition plus claire, je commencerai par rappeler les bases sur lesquelles est fondée la théorie dioptrique de l'œil et les conditions dans lesquelles elle est applicable.

Il existe deux classes de théories mathématiques de l'œil. L'une et l'autre ont pour objet principal de suivre la marche des rayons dans l'intérieur de l'œil jusqu'à la formation de l'image nette des objets, et d'expliquer comment l'œil

s'accommode pour différentes distances. Mais l'une est basée sur les formules ordinaires de la dioptrique; elle représente l'œil comme un système de milieux séparés par des surfaces sphériques ayant les centres sur la même ligne, et elle ne considère que les rayons qui tombent sous une faible divergence : une théorie de cette classe peut toujours être regardée comme une première approximation. L'autre admet la courbure hypothétique des surfaces qui séparent les milieux de l'œil, et, calculant leurs propriétés dioptriques, démontre, comme dans la théorie de Sturm, que l'œil peut donner, sans changements intérieurs, les images nettes des objets placés à différentes distances, ou, comme dans celle de M. Vallée, que l'œil peut être parfaitement achromatique. Mais il ne peut être nullement prouvé que les surfaces de l'œil ont la forme assignée. De l'autre côté, les changements intérieurs qu'éprouve l'œil quand il s'accommode à la distance, sont démontrés par des expériences directes, ainsi que le manque d'achromatisme dans l'œil. Nous pensons donc que cette classe de théories présentant, comme les recherches profondes de Sturm, un grand intérêt mathématique, n'est pas la fidèle représentation du phénomène naturel. Dans ce qui suit, nous ne prendrons en considération que la première classe des théories.

La théorie de l'œil, telle qu'elle a été développée principalement par les physiciens allemands, est basée sur les formules dioptriques de Gauss et de Bessel. Ces formules donnent le moyen de déterminer les points principaux d'après lesquels on peut construire la marche du rayon dans l'intérieur de l'œil, quand sa direction avant l'entrée dans l'œil est donnée. La théorie détermine la distance à laquelle, dans l'intérieur de l'œil, se forme l'image nette d'un objet donné, et explique la faculté de l'œil de s'accommoder à la distance par les changements dans la courbure du cristallin, changements qui sont prouvés par l'expérience.

Cette théorie a un grand avantage en ce qu'elle permet, avec une approximation très-grande, de remplacer le système complexe que présente l'œil, par un système simple qui ne se compose que d'une seule surface sphérique de rayon déterminé (plus petit que le rayon de la cornée) et ayant devant lui l'air, et derrière, un liquide dont l'indice de réfraction est celui du corps vitreux.

Comme les points principaux de l'œil sont entre eux à une distance très-petite, ce système simple suffit pour la plupart des questions. Dans ce cas, le centre optique de l'œil, ou le point par lequel le rayon passe sans réfraction, est placé dans l'intérieur de notre organe à $0^{mm},476$ devant la surface postérieure du cristallin, et la grandeur apparente des objets est déterminée par l'angle visuel ayant son sommet dans ce point. C'est sous cette forme que nous ferons la comparaison des résultats de l'expérience avec la théorie.

Sans remplacer l'œil par un système simple, on peut calculer la grandeur des images nettes au moyen de la formule qui donne le rapport de cette grandeur à la grandeur de l'objet lui-même (Weiss, *Analitische Dioptrik*, 1857; Nürnberg, page 39). On trouve que ce rapport croît plus rapidement que ne diminue la distance de l'objet à l'œil. Quand la distance de l'objet à la cornée est successivement 300, 200, 100 millimètres, ce rapport est 0,052, 0,079, 0,170. Mais il ne faut pas oublier que ces nombres se rapportent à la grandeur des images nettes et non pas à la grandeur des images telles qu'elles se dessinent sur la rétine même. Les images nettes se forment dans l'intérieur de l'œil à des distances différentes, suivant que l'objet est plus ou moins près. Quand l'objet est à 1 mètre de la cornée, son image se trouve à $14^{mm},7$ derrière la surface postérieure du cristallin, tandis qu'il est à $17^{mm},8$ quand l'objet s'approche à 100 millimètres. Cette circonstance doit être prise en considération, si l'on veut déterminer exac-

tement la grandeur des images sur la rétine. La faculté de l'œil de s'accommoder à la distance rend le problème plus complexe.

Mais il y a une question qui doit être résolue avant tout : c'est de décider dans quelles limites est applicable la théorie mathématique qui ne considère que les rayons tombant sous faible divergence. Les expériences que nous allons décrire montrent que ces limites sont très-bornées et que la grandeur de la pupille, et en général de l'ouverture par laquelle les rayons pénètrent dans l'œil, est un élément plus important qu'on ne le pense peut-être et dont il n'est pas permis de faire abstraction dans la théorie de l'œil.

La troisième partie de ce Mémoire sera consacrée à la discussion de la loi physiologique, qui se rapporte à la direction de la vision ; nous pensons que cette loi importante trouve une nouvelle confirmation dans nos expériences relatives à la grandeur des images subjectives.

II. — *Expériences sur la variation de la grandeur apparente des objets avec la distance.*

Nous plaçons devant l'œil un objet et puis un second plus grand, mais de même forme, et nous observons leur superposition apparente. Les expériences ont été faites avec des disques opaques et des ouvertures percées dans des morceaux de carton. Ils étaient placés sur les supports de l'appareil de diffraction tel qu'il est construit par M. Duboscq. On a pris soin de disposer leurs centres sur le prolongement de l'axe de l'œil, qui se trouvait très-près et au centre d'une ouverture percée dans un écran et plus grande que la cornée transparente de l'œil. Les objets étaient colorés pour rendre les observations plus faciles. La différence des couleurs n'a pas d'influence sensible sur les phénomènes remarqués.

On place sur un premier support un petit disque de 25 millimètres de diamètre, et puis sur un second support un

autre dont le diamètre est, supposons, trois fois plus grand que celui du premier, et qui est, par exemple, vert sur le fond rouge.

En approchant ou en éloignant le petit disque de l'œil, on arrive au moment où il cache exactement le grand placé derrière lui. On mesure les distances des disques à l'œil (c'est-à-dire au sommet de la cornée); on trouve que la distance du grand disque est plus que trois fois supérieure à celle du petit. Le grand disque est notablement plus éloigné que ne le donnent les considérations théoriques.

Si on place le petit disque à la distance exactement triple, on voit clairement apparaître l'auréole verte qui prouve évidemment que le grand disque n'est pas caché entièrement par le petit. Au lieu de compter les distances depuis la cornée, on peut les rapporter au milieu de la pupille ou au centre optique de l'œil.

On trouve toujours que le grand disque, pour être caché par le petit, doit être placé plus loin que ne le demande la distance théorique. La différence va jusqu'à quelques centimètres, même quand on compte les distances depuis le centre optique.

On remplace le petit disque par une ouverture de même diamètre. On ne voit pas à priori de raison pour que le phénomène change. Or l'expérience prouve une différence fondamentale entre le cas du disque et celui de l'ouverture. Si on regarde par cette ouverture sur le grand disque que nous supposons, pour fixer les idées, vert sur le fond rouge, et si on place cette ouverture à la distance à laquelle a eu lieu la superposition complète des disques dans l'expérience précédente, on remarque que l'ouverture laisse voir non-seulement le disque vert entier, mais encore une portion du fond, qui apparaît comme une large bande ou auréole rouge entourant ses bords.

La vision, en un mot, n'est pas bornée par les limites géométriques de l'angle visuel. L'œil voit un peu derrière

l'obstacle que lui présentent les bords du disque opaque dans le premier cas, et ceux de l'ouverture dans le second.

Si, en éloignant le support portant l'ouverture, nous arrivons à la distance pour laquelle l'auréole rouge disparaît, et si dans cette position nous remplaçons de nouveau l'ouverture par le disque, nous voyons immédiatement apparaître l'auréole verte, ce qui prouve que le grand disque n'est pas caché par le petit.

Quand on regarde sur notre disque vert sur le fond rouge par un petit anneau, on voit se présenter en même temps les phénomènes de l'ouverture et ceux du disque. On voit à l'intérieur de l'anneau une bande de la lumière rouge du fond, et à l'extérieur une auréole verte provenant du disque. Afin que l'expérience réussisse bien, il faut accommoder l'œil pour la distance à laquelle se trouve l'anneau. Celui que nous avons employé ordinairement était formé d'un fil de métal bien noirci.

Nous avons varié de diverses manières les expériences et nous avons toujours trouvé une différence fondamentale entre les phénomènes présentés par le disque et ceux qui sont présentés par l'ouverture de même grandeur. D'où provient cette différence, et en général le désaccord entre la théorie et l'observation?

Les expériences que nous allons décrire prouvent que le phénomène dépend des dimensions de l'ouverture par laquelle les rayons entrent dans l'œil, c'est-à-dire de la grandeur de la pupille.

Si on diminue la grandeur de cette ouverture, on voit que le phénomène change. Quand le petit disque laisse voir à l'œil, dans ses conditions ordinaires, les bords du grand disque qui apparaissent dans notre cas comme une auréole verte, on voit cette auréole diminuer et même disparaître quand on rétrécit de plus en plus l'ouverture par laquelle la lumière entre dans l'œil en regardant par les petites ouvertures, celles par exemple qui servent aux expériences de

diffraction. La même chose se présente pour le cas de l'ouverture. En plaçant devant l'œil un petit trou, la bande rouge qu'on voyait avec l'œil simple disparaît. En tous cas, la diminution de cette bande avec la diminution de l'ouverture n'est pas si rapide que dans le cas du disque.

L'anneau, quand on l'observe par une petite ouverture, ne présente plus le phénomène singulier que nous avons décrit précédemment.

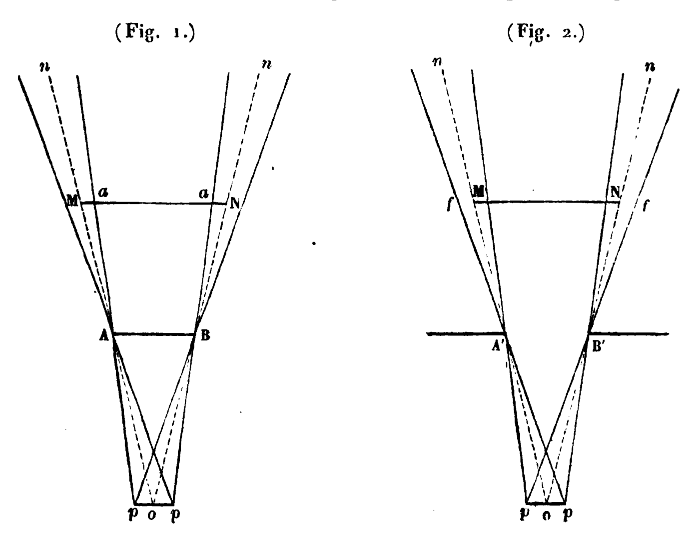
Quand on regarde par une fente étroite, les phénomènes se conservent dans le sens de la longueur et disparaissent dans le sens de sa petite dimension. Dans le cas de deux disques, par exemple, on distingue dans la direction de la fente les appendices verts produits par les bords du grand disque, tandis que dans la direction perpendiculaire le petit disque cache les bords du grand.

Il est facile de comprendre le rôle de la pupille et probablement de la cornée transparente dans les phénomènes décrits. Si nous recherchons quels sont les rayons provenant de l'objet qui entrent dans l'œil et ceux qui sont retenus par l'obstacle présenté par les bords du disque ou de l'ouverture, nous voyons que la grandeur de la pupille doit avoir une grande influence sur le phénomène. Dans le cas d'un disque placé devant un autre plus grand, les rayons provenant des bords de ce dernier, et qui n'arrivent pas dans la partie centrale de la pupille, peuvent néanmoins, par les bords de cette dernière, pénétrer dans l'œil et donner l'impression de la couleur du grand disque, qui est verte dans le cas que nous examinons. Il faut éloigner ce disque plus que ne donne l'angle visuel, pour qu'aucun rayon vert ne pénètre dans l'œil. Il est encore à rechercher si l'ébranlement communiqué par les rayons du second disque tombe justement sur les parties de la rétine qui entourent l'image du disque plus rapproché, ou si peut-être une portion tombe sur les points déjà impressionnés par ce dernier.

Quand on remplace le petit disque par l'ouverture, le

phénomène change, parce qu'alors les rayons des bords du grand disque et encore d'une partie du fond rouge sur lequel il est placé, et qui ne sont pas contenus dans l'angle géométrique, pénètrent dans l'œil par les bords de la pupille, ce qui produit l'impression de l'auréole rouge entourant le disque vert. Pour avoir la superposition exacte de l'ouverture et du grand disque, il faut approcher celui-ci de l'œil, ce qui est le contraire de ce qu'il faut faire dans le cas du petit disque.

Les *fig.* 1 et 2, dans lesquelles on a représenté par *pp*



l'ouverture de la pupille et par *non* l'angle visuel de l'objet AB dans la première et de l'ouverture A'B' dans la seconde, permettent plus facilement de suivre la marche des rayons. Pour plus de simplicité, on a pris pour le sommet de l'angle le milieu de la pupille et on a fait abstraction de la cornée transparente. Quand le second objet MN est placé à la distance demandée par la valeur de l'angle visuel, les parties M*a* et N*a* de l'objet dans le cas du disque AB, et les

parties du fond Mf et Nf dans le cas de l'ouverture A'B', donnent les rayons qui pénètrent dans la pupille et produisent l'impression sur la rétine.

En même temps on voit que, dans le cas du disque, les rayons provenant du bord *droit* de l'objet MN tombent sur la partie *droite* de la pupille et ceux du bord gauche sur la partie du même nom. Dans le cas de l'ouverture, au contraire, les rayons du bord *droit* de l'objet et de la partie visible du fond tombent sur la partie *gauche* de la pupille, tandis que la partie droite reçoit les rayons gauches.

En effet, en couvrant par un morceau de papier noir la moitié de la pupille, on observe des phénomènes différents dans les cas du disque et de l'ouverture. Quand c'est le petit disque qui est placé sur le second support, l'auréole provenant des bords du grand disque disparaît du côté droit, si on couvre la moitié droite de la pupille, comme si le petit disque se déplaçait de gauche à droite. Dans le cas de l'ouverture, c'est le côté *gauche* qui disparaît, comme si les bords de l'ouverture se déplaçaient de gauche à droite.

Le déplacement de l'axe de l'œil un peu à droite ou à gauche produit aussi un effet sur l'auréole. Quand, au lieu de regarder sur le centre de l'ouverture, on tourne l'œil un peu à gauche, par exemple, l'auréole diminue de ce côté en augmentant du côté opposé. Le phénomène est inverse dans le cas du disque. On peut facilement expliquer ces faits en se rappelant qu'en tournant l'œil nous présentons une plus grande partie de la pupille aux rayons qui produisent l'auréole d'un côté déterminé.

Pour donner une idée sur les différences des distances dans divers cas, nous citerons quelques nombres déterminés par nos mesures. La première table donne les distances à l'œil, comptées depuis le sommet de la cornée, pour trois grandeurs différentes de l'ouverture par laquelle les rayons sont admis dans l'œil. La première colonne contient les distances à l'œil du support sur lequel repose le petit disque

de 25 millimètres de diamètre ou une ouverture de même grandeur qui remplace le disque. Les distances correspondantes du second disque, dont le diamètre est de 75 millimètres, par conséquent triple de celui du premier, sont mises dans les colonnes suivantes pour trois cas : pour la pupille ordinaire, pour l'œil regardant par une petite ouverture de $2^{mm},75$ de diamètre, et pour l'œil regardant par un trou très-petit.

PREMIER SUPPORT A	DISTANCE DU GRAND DISQUE.					
	OEIL ORDINAIRE.		OUVERTURE MOYENNE		PETITE OUVERTURE.	
	Cas du disque.	Cas de l'ouverture.	Cas du disque	Cas de l'ouverture.	Cas du disque	Cas de l'ouverture.
mm 100	mm 350	mm 285	mm 318	mm 290	mm 299	mm 300
200	642	575	621	580	597	601
300	950	868	920	875	885	904

La table suivante contient les distances, quand elles sont comptées non pas du sommet de la cornée, mais du centre optique de l'œil réduit. Ce centre est placé à $0^{mm},476$ devant la surface postérieure du cristallin. Cette table peut servir pour comparer les données de l'expérience avec la théorie.

PREMIER SUPPORT A	DISTANCE DU GRAND DISQUE.					
	OEIL ORDINAIRE.		OUVERTURE MOYENNE.		PETITE OUVERTURE.	
	Cas du disque.	Cas de l'ouverture.	Cas du disque	Cas de l'ouverture	Cas du disque.	Cas de l'ouverture.
mm 100	mm 340	mm 282	mm 314	mm 285	mm 293	mm 292
200	645	563	616	572	592	589
300	942	862	914	872	890	900

On voit que quand on regarde même par un petit trou, la différence entre le cas du disque et celui de l'ouverture existe encore, quoiqu'elle devienne alors assez petite. Dans aucun cas on ne trouve de rapport simple entre la grandeur apparente et les distances. Il sera peut-être difficile de ramener à la théorie les nombres trouvés par l'observation. Les expériences ont été faites avec l'œil placé à des distances très-petites; il est clair que si l'œil est éloigné on trouvera le simple rapport géométrique.

Quand on ne voit pas les expériences, on peut penser que la diffraction et ce qu'on appelle la *pénombre* peuvent jouer un rôle dans les phénomènes que j'ai décrits : mais comme les expériences précédentes montrent leur vraie cause, elles prouvent en même temps que l'influence des autres causes n'est pas sensible. Nous pensons même que le phénomène de la pénombre s'explique en grande partie par les rayons qui tombent sur une partie seulement de la pupille, tandis que d'autres sont retenus par les bords de l'objet.

III. — *Sur la direction de la vision et la grandeur des images subjectives.*

La formation des images dans l'intérieur de l'œil, fondée sur les lois optiques, n'est qu'une partie de l'acte de la vi-

sion. Quand l'image est reçue sur la rétine, une action physiologique qui commence nous permet de juger dans quelle direction se trouve, dans l'espace, le point dont les rayons ont été reçus sur un point déterminé de la rétine. Cette action est sans doute soumise à des lois particulières.

Les ondes sonores ébranlent la membrane de l'oreille dans toute son étendue, ce qui ne nous permet pas de distinguer directement où nous devons chercher le centre de ces vibrations. Chaque point lumineux, au contraire, produit l'impression sur une partie très-petite de la rétine (à cause de la sensibilité non absolue de la rétine, cette partie n'a pas besoin d'être un point mathématique).

On comprend toute l'importance qu'il y a à connaître la loi d'après laquelle nous transportons, dans l'espace, l'impression reçue sur un point déterminé de la rétine. Il existe depuis longtemps une théorie qui explique facilement une multitude de questions relatives à la vision qui étaient l'objet d'explications obscures et quelquefois métaphysiques. Cette belle théorie est fondée sur le principe qui a été déjà discuté par d'Alembert et que Brewster nomme *la loi de la direction de la vision*. D'après ce principe, nous transportons l'impression produite sur un point de la rétine normalement à sa surface en ce point. Comme elle est à peu près sphérique et a son centre dans le centre du mouvement de l'œil, il est facile de comprendre comment nous transportons en bas l'impression qui a été reçue dans la partie supérieure de la rétine, et inversement comment nous voyons les objets dans leur position naturelle, quoique leurs images soient renversées sur la rétine. La vision binoculaire s'explique aussi facilement par le croisement des directions visuelles sans avoir recours à l'hypothèse sur la propriété des points identiques des deux rétines. Quand l'image d'un point lumineux tombe sur les identiques de deux yeux, nous le voyons unique, tandis qu'il nous paraît double dans tout autre cas. On a voulu expliquer cette pro-

priété par l'entre-croisement des filets nerveux qui viennent de ces points. Mais il ne suffit pas que les images tombent sur les points identiques pour que nous voyions l'objet unique. Autrement, comment expliquerait-on la vision chez les animaux dont les axes optiques sont tournés de côtés opposés (parce qu'ils ont leurs yeux de côté et non pas en avant comme l'homme), et dont les points identiques reçoivent nécessairement des impressions différentes qui devraient se confondre dans une impression unique. Les expériences avec deux tubes séparés, tenus devant les yeux et par lesquels on observe les couleurs différentes, sont d'accord avec la théorie mentionnée précédemment. La difficulté qu'on éprouve pour avoir le sentiment de la couleur composée montre qu'il ne suffit pas que les impressions tombent sur des points correspondants des rétines pour les confondre en un seul. La direction de la vision ne donne pas la distance à laquelle se trouve le point lumineux. De là provient cette difficulté de réunir deux impressions même quand leurs directions visuelles se croisent (surtout quand on opère avec des pigments).

Il y a des expériences qui peuvent être regardées comme les preuves expérimentales de la théorie précédente, qui n'est pas répandue autant qu'elle le mérite.

Un point lumineux, placé devant l'œil sur le prolongement de son axe, donne un cône de rayons qui entrent dans l'œil et que la réfraction fait concourir sur la rétine. La direction dans laquelle nous voyons le point est déterminée par le rayon central qui coïncide avec l'axe. On cache la plus grande partie de la pupille en interceptant la plupart des rayons et parmi eux le rayon central, de manière que l'impression sur la rétine n'est produite que par les rayons qui tombent obliquement. Néanmoins le point, devenant beaucoup moins lumineux, ne paraît pas changer de place. Ainsi, dans quelque direction que soit reçue l'impression sur la rétine, nous projetons l'image dans une direction

déterminée normale à la surface de la rétine. Brewster a fait cette expérience avec la pupille dilatée par l'extrait de belladone.

La direction dans laquelle nous pensons voir les images produites dans l'œil par les impressions mécaniques, par la pression par exemple, confirme le principe fondamental de la direction de la vision.

Enfin l'expérience que nous allons décrire, sur la variation de la grandeur des images subjectives, est une démonstration nouvelle de la même loi.

Si on regarde quelque temps sur un disque vert, par exemple, et qu'on tourne l'œil vers une surface blanche, on voit apparaître une image rose accidentelle. Nous avons remarqué que la grandeur de cette image change suivant la distance à laquelle se trouve la surface blanche où on la voit projetée, c'est-à-dire suivant la distance à laquelle on croit voir le disque rose formé par les parties de la rétine ébranlées auparavant par la lumière verte. Si la surface blanche est plus près de l'œil, l'image rose paraît plus petite; pour la distance plus grande, elle est plus grande aussi. Quand l'expérience réussit bien et que les bords de l'image subjective sont bien tranchés, on peut remarquer la diminution de l'image pendant qu'on approche la surface blanche de l'œil. Conformément au principe fondamental, la petite image du disque sur la rétine est la base d'un cône dont le sommet est au centre de la rétine, et dont l'autre nappe va dans l'espace et donne des sections différentes suivant la distance à laquelle elles sont faites.

DE L'INFLUENCE QUE L'EAU PURE, OU CHARGÉE DE DIVERS SELS, EXERCE, A FROID, SUR LE SUCRE DE CANNE;

PAR M. A. BÉCHAMP,
Professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier.

---

1. Les chimistes ont depuis longtemps remarqué la transformation que les acides et les matières azotées, appelées *ferment,* sous l'influence de l'eau et d'une certaine température, font subir à diverses substances nommées *hydrates de carbone* par les physiologistes, et notamment à la fécule, au ligneux et au sucre de canne. Dans un Mémoire sur la fécule (1), j'ai fait voir que le chlorure de zinc en solution concentrée désagrége, dissout la fécule sans la modifier ultérieurement, se comportant ainsi bien autrement que les acides et la diastase. Cette remarque a été l'origine des expériences qui sont consignées dans le présent travail, lequel a pour objet d'étudier l'action de l'eau froide, pure ou chargée de sels, sur le sucre de canne.

2. M. Soubeyran (2) le premier étudia les changements moléculaires que le sucre de canne éprouve sous l'influence de l'eau et de la chaleur. « Le temps est un élément de la transformation. L'action combinée de l'eau et de la chaleur peut être assimilée aux phénomènes qui se produisent sous l'influence des acides étendus; seulement comme l'eau n'a qu'une réaction très-faible, la *chaleur* et le *temps* doivent nécessairement lui venir en aide. »

3. M. Berthelot (3), en chauffant le sucre de canne à 100 degrés en présence de très-peu d'eau, reconnut qu'il

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XLVIII, page 458.

(2) *Journal de Pharmacie,* tome II, page 289 d'après M. Biot, Instructions pratiques sur l'observation et la mesure des propriétés optiques appelées rotatoires.

(3) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXVIII, page 38.

ne se formait que très-lentement du sucre de raisin, mais que sous l'influence de la même température le chlorure de calcium et surtout le chlorure d'ammonium, en présence d'une trace d'eau, opéraient très-rapidement la transformation en glucose. Le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ne paraissent pas hâter la transformation.

4. M. Maumené, enfin, a présenté à l'Académie des Sciences (1) une étude sur la transformation que le sucre de canne éprouve par l'action de l'eau pure. Il résulte de ce travail que l'eau distillée froide modifie insensiblement le sucre de canne et le transforme en sucre de raisin, c'est-à-dire en sucre lévogyre.

5. Ainsi que je le disais plus haut, l'étude de l'action que le chlorure de zinc exerce sur la fécule m'a conduit à examiner l'action du même agent sur le sucre de canne, et par suite celle de l'eau froide et de divers sels sur la même substance.

J'ai successivement institué trois séries d'expériences depuis le mois de mai 1854 jusqu'à ce jour.

Première série. — *Influence de l'eau pure, d'une dissolution de chlorure de zinc ou de chlorure de calcium sur le sucre de canne.*

6. J'ai dissous $16^{gr},365$ de sucre candi très-blanc et bien cristallisé :

1°. Dans de l'eau distillée;

2°. Dans une liqueur aqueuse contenant le quart de son poids de chlorure de zinc fondu, par conséquent exempt d'acide libre;

3°. Dans une dissolution aqueuse contenant une quantité de chlorure de calcium fondu équivalente au poids du chlorure de zinc de la dissolution précédente;

4°. Dans une dissolution contenant le quart de son poids

(1) Séance du 6 novembre 1854.

du même chlorure de calcium ; de telle sorte que le volume de chaque dissolution fût de 100 centimètres cubes.

La dissolution du sucre dans l'eau pure devait me servir de témoin. L'expérience a duré neuf mois.

7. La transformation signalée par M. Maumené ne paraît pas être accidentelle. Les expériences de M. Soubeyran, rapportées par M. Biot, semblent établir aussi que l'eau froide avec le temps peut transformer le sucre de canne en sucre lévogyre. Comme ces chimistes, j'ai trouvé que l'eau distillée froide transforme assez rapidement le sucre de canne; nous verrons plus loin dans quelles circonstances. Mais ce qui a lieu de surprendre, c'est que la dissolution du sucre de canne dans celle des deux chlorures se soit conservée sans altération. Voici le tableau de mes expériences : la rotation du plan de polarisation était mesurée dans un tube de 200 millimètres.

16gr,365 de sucre de canne dans 100 centim. cubes de dissolution.	DÉVIATION le 16 mai 1854	DÉVIATION le 17 mai 1854.	DÉVIATION le 20 mai 1854.	DÉVIATION le 15 juin 1854.	DÉVIATION le 20 août 1854.	DÉVIATION le 3 février 1855.
Eau distillée............	23°,88	23°,47	22°,85	22°,39**	17°,28	7°,80
Chlorure de zinc........	22,32	22,20	22,10*	22,14	22,27	22,28
Chlorure de calcium (1)..	22,34	22,13	22,17	22,25	22,22	22,29
Clorure de calcium (2)...	22,34	22,15	22,10	22,08	22,14	22,28

(1) Chlorure de calcium, quantité équivalente au poids du chlorure de zinc.

(2) Chlorure de calcium au quart.

* La dissolution a commencé à se troubler et il s'est formé plus tard un très-léger dépôt.

** Des moisissures apparaissent, mais elles n'augmentent pas sensiblement.

8. L'eau froide altère donc le sucre de canne. Mais il est étonnant qu'un sel neutre à réaction acide, comme le chlorure de zinc, soit sans action de même que le chlorure de calcium, qui est un sel neutre et saturé et, de plus, que

ces sels paralysent si complétement l'influence de l'eau.

9. A la vérité le pouvoir rotatoire du sucre de canne a diminué par la présence des deux sels, mais la diminution de ce pouvoir ne prouve pas que le sucre de canne soit altéré; cette diminution prouve seulement qu'il s'opère entre le sucre et les deux chlorures, des combinaisons de la nature de celles que M. Biot a fait connaître (1) entre l'acide tartrique et l'acide borique, ce que montre du reste la constance de la rotation pendant toute la durée de l'expérience. Ce fait est d'ailleurs parfaitement d'accord avec ce que j'avais observé, savoir, la diminution du pouvoir rotatoire de la fécule soluble en dissolution avec le chlorure de zinc. D'un autre côté, une dissolution de sucre dans le chlorure de zinc résiste beaucoup mieux à l'action de la chaleur que lorsqu'il est dissous dans l'eau. En effet, une dissolution faite à froid qui déviait de 32° ↗ le plan de polarisation, le déviait encore de la même quantité, dans le même sens, après une heure d'échauffement à la température de 50 degrés.

10. De ce qui précède, il me semble qu'il ressort évidemment que l'acidité d'un sel n'est pas comparable à celle d'un acide et que l'eau agit sur le sucre précisément par sa nature d'acide.

11. Telles étaient les conclusions que je croyais pouvoir tirer des expériences que je viens de rapporter, lorsque je les publiais (2). Je les crois exactes en ce qui touche l'influence du chlorure de zinc et du chlorure de calcium. Mais il est un élément dont il faut tenir compte quand on étudie l'action de l'eau froide sur le sucre de canne et probablement en général sur les substances dites hydrates de carbone : cet élément, c'est le développement ou la présence des moisissures. En effet, dans toutes les expériences de

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVI, page 257.

(2) *Comptes rendus*, séance du 19 février 1855.

M. Maumené (1) comme dans les miennes, les variations du pouvoir rotatoire ont constamment coïncidé avec le développement des moisissures; la modification paraît même d'autant plus rapide, que ces végétations élémentaires sont plus abondantes.

12. La seconde et la troisième série d'expériences que j'ai instituées sont destinées surtout à démontrer la proposition suivante : *L'eau froide ne modifie le sucre de canne qu'autant que des moisissures peuvent se développer, ces végétations élémentaires agissant ensuite comme ferment.*

SECONDE SÉRIE. — *Influence de l'eau pure ou additionnée de créosote et de divers genres et espèces de sels sur le sucre de canne.*

13. Dans la première série on n'a pas tenu compte d'un élément étranger très-important, qui intervient tôt ou tard : les moisissures. Quelle est l'influence de ces petits êtres? C'est dans l'intention d'empêcher leur développement que j'ai ajouté dans l'une des dissolutions de l'acide arsénieux, dans une autre un peu de sublimé, et dans une troisième de la créosote. Dans les dix-huit autres expériences, l'une des liqueurs qui devait servir de témoin ne contenait que du sucre et de l'eau, et dix-sept divers sels en quantités proportionnelles à 10 grammes de nitrate de potasse; lorsque la solubilité du sel ne le permettait pas, on prenait une dissolution voisine du point de saturation, afin que le sel ne cristallisât point pendant l'expérimentation.

14. Les observations, commencées à Strasbourg le 25 juin 1856, ont été continuées à Montpellier depuis le mois de janvier 1857 jusqu'au 5 décembre de la même année; elles ont duré dix-sept mois. La grandeur et le sens de la rotation ont été déterminés, à l'aide du saccharimètre de M. Soleil, dans un tube de 200 millimètres.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVIII, page 25.

15gr,1 DE SUCRE DE CANNE dans 100 cent. cubes des dissolutions suivantes.	DÉVIATION le 25 juin 1856.	DÉVIATION le 13 juillet 1856.	DÉVIATION le 26 nov. 1856.	DÉVIATION le 19 mars 1857.	DÉVIATION le 13 juillet 1857.	DÉVIATION le 5 décemb. 1857.
Eau pure	22°,03	21°,89	16°,6 (1)	15°,84 (8)	10°,3	1°,5 (13)
Ac. arsénieux, tr.-peu.	22,04	21,65	12,24 (2)	10,80 (9)	7,2	0,7 (14)
Chlorure mercurique, très-peu	22,03	22,00	21,9	22,03	22,04	22,1
Eau pure, une goutte de créosote	22,03	22,00	22,1	22,2	22,2	22,2
Chlorure mercurique, saturé	22,03	22,00	20,3	20,4	20,4	16,8
Chlorure stanneux	″	″	22,06	″	6,0 ↖ (10)	(15)
Sulfate de zinc	22,04	″	3,12 ↖ (3)	″	6,0 ↖	0,72 ↖ a
Sulfate manganeux	22,02	18,00	17,93	″	18,0	0,76 (16)
Sulfate d'alumine	22,02	″	8,7 ↖ (4)	″	7,2 ↖	0,72 ↖ a
Nitrate de potasse	22,05	21,6	3,0 ↖ (5)	″	″	″
Nitrate de baryte	22,02	22,00	21,96	″	2,04 ↖ 11	0,48 ↖ a
Nitrate de magnésie	22,02	22,00	22,3	″	″	0,8 ↖
Nitrate de zinc	22,01	22,00	22,1	″	22,0	22,2
Nitrate de plomb	22,00	21,93	17,8	″	″	0,2 ↖
Phosphate de soude ordinaire	20,23	19,16	9,7 ↖ (6)	″	″	″
Biphosphate de potasse $PO^5 KO\,2HO$	20,88	20,18	16,3	″	″	0,34 ↖
Biarséniate $AzO^5 KO\,2HO$	21,02	21,03	18,6	″	18,0	15,6
Carbonate de potasse	20,00	20,00	20,0	″	20,3	″
Bicarbonate de potasse	20,88	20,9	21,0	″	21,0	21,0
Oxalate de potasse	21,00	21,00	21,0	″	12,0 (12)	0,34 ↖
Bioxalate de potasse	22,00	20,34	10,5 (7)	″	″	0,2 ↖

(1) On voit apparaître un léger dépôt floconneux. (2) On voit apparaître des moisissures. (3) La liqueur reste limpide jusqu'à la fin. (4) Une large moisissure verte couvre la surface de la dissolution. (5) Une moisissure énorme occupe le fond du flacon. (6) Volumineuse moisissure dans la liqueur. (7) De légères moisissures rouges se trouvent au fond du vase. (8) Les moisissures prennent l'aspect de flocons transparents. (9) Moisissures pareilles à celles qui se forment dans le sucre seul, mais plus abondantes, nagent dans la liqueur. (10) Un précipité blanc s'est formé dans la liqueur, on filtre. (11) Moisissures. (12) Léger dépôt au fond du flacon. (13) et (14) Dans la liqueur nage une substance gélatiniforme volumineuse. (15) La liqueur a bruni en répandant l'odeur de caramel. (16) Moisissures blanches au fond du flacon, une moisissure grise à la surface.

(*a*) Dans ces expériences, je retrouve une observation déjà faite par M. Bouchardat, savoir, que la rotation tend à revenir vers la droite.

15. Faisons d'abord remarquer que, dans l'espace de dix-sept mois, la déviation imprimée au plan de polarisation par la dissolution de sucre dans l'eau pure a varié de 22° ↗ à 1°,5 ↗, et celle où il y avait de l'acide arsénieux, de 22° ↗ à 0°, 7 ↗. La dissolution où l'on avait mis de la créosote et celle où se trouvait un peu de bichlorure de mercure, n'ont pas varié. Dans les deux premiers cas, des moisissures s'étaient développées; il n'en existait pas dans les deux autres.

16. La créosote empêche donc à la fois le développement des moisissures et la variation du pouvoir rotatoire. Il en est de même lorsque la dissolution contient une très-petite quantité de sublimé corrosif, de nitrate de zinc, de bicarbonate de potasse. Mais l'acide arsénieux et plusieurs autres sels qui n'empêchent pas le développement des moisissures, n'empêchent pas non plus la variation qui dans certains cas a été plus rapide que pour la liqueur sucrée dans l'eau pure, comme si les germes des végétations élémentaires trouvaient là un terrain mieux préparé. On sait du reste, par les expériences de M. Bouchardat, que l'acide arsénieux n'arrête pas ou n'empêche pas la plupart des fermentations.

17. L'expérience m'apprenait ainsi que la créosote, corps chimiquement inactif dans ce cas, en empêchant le développement des moisissures, entravait aussi la transformation du sucre de canne. Il pouvait donc se faire qu'en entravant d'une autre façon le développement des végétations mycétoïdes, le sucre ne se modifierait pas dans l'eau pure. Il en est réellement ainsi : il est possible de conserver sans altération une dissolution aqueuse de sucre de canne, comme le prouvent les expériences de la troisième série qui ont été commencées le 27 mars dernier.

Troisième série. — *Influence de l'eau pure à l'abri de l'air; de l'eau additionnée de créosote, ou d'acide arsénieux, de sublimé, de sulfite et de bisulfite de soude, en présence de la créosote, sur le sucre de canne.*

18. C'est en partant de l'opinion que le contact plus ou moins prolongé de l'air était la cause du développement des moisissures, que pour faire mes dissolutions je me suis servi d'eau distillée bouillie que j'avais eu la précaution de laisser refroidir à l'abri du contact immédiat de l'air atmosphérique; l'air était forcé de passer à travers de l'acide sulfurique concentré avant de rentrer dans le ballon où l'eau avait été portée à l'ébullition. Cinq flacons de dissolution de sucre dans l'eau bouillie ont été remplis complétement. Dans cinq autres flacons de la même dissolution on a ajouté une goutte de créosote par flacon et on y a laissé une certaine quantité d'air. Dans quatre nouveaux flacons se trouvaient des dissolutions de sucre avec de l'acide arsénieux, du chlorure mercurique, du sulfite de soude et du bisulfite de la même base; dans chaque dissolution on avait ajouté une goutte de créosote. Enfin un des flacons de sucre dans l'eau bouillie et un autre flacon qui contenait la même dissolution avec une goutte de créosote, n'ont pas eu le contact de l'air pendant les huit mois qu'a duré l'expérience. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :



16gr,365 DE SUCRE DE CANNE dans 100 centimètres cubes de dissolution.	DÉVIATION le 17 mars 1857.	DÉVIATION le 30 avril 1857.	DÉVIATION le 30 mai 1857.	DÉVIATION le 30 juin 1857.	DÉVIATION le 30 juillet 1857.	DÉVIATION le 5 déc. 1857.	OBSERVATIONS.
Eau distillée n° 1	24°,00	24°,00	24°,0	23°,0(²)	"	19°,68	(¹) et (²). Des flocons blanchâtres tapissent le fond des flacons.
Id. n° 2	24,00	24,00	22,8(¹)	21,6(²)	"	15,60	
Id. n° 3	24,00		24,00	"	"	"	(³) Les flocons sont plus abondants ; le 30 juin, sans filtrer, on ajoute une goutte de créosote : cette addition n'a pas empêché le sucre de se modifier davantage.
Id. n° 4	24,00	"	"	24,0	24,0	"	
Id. n° 5	24,00	"	"	"	"	24,00	
Eau distillée et créosote n° 1	24,00	24,00	24,00	24,0	24,0	24,00	
Id. n° 2	24,00	"	24,00	24,0	24,0	24,00	
Id. n° 3	24,00	"	"	24,0	24,0	24,00	
Id. n° 4	24,00	"	"	"	24,0	24,00	
Id. n° 5	24,00	"	"	"	"	24,00	
Eau distillée, AsO^3 et créosote	24,00	24,00	24,00	24.0	24,0	24,00	
Solut. concent. de Cl Hg et créosote	24,00	23,76	23,28	"	20,9	11,3	
Sulfite de soude et créosote	23,28	23,28	23,28	"	23,04	23,28	
Bisulfite de soude et créosote	23,52	23,52	23,52	"	23,52	23,76	

19. Il résulte de ces observations : 1° que les moisissures ne se développent pas à l'abri de l'air et que, dans ce cas, la dissolution conserve intact son pouvoir rotatoire ; 2° que la liqueur des flacons qui ont été ouverts, qui ont eu le contact de l'air, a varié avec le développement des moisissures. 3° que la créosote, sans le contact ou sous l'influence prolongée du contact de l'air, empêche à la fois la formation des moisissures et la transformation du sucre de canne. Mais, d'après la seconde observation du tableau, il paraît que, les moisissures une fois formées, la créosote n'empêche pas leur influence de s'exercer. Cependant, n'ayant observé ce fait qu'une fois, je ne veux pas trop insister. 4° Nous voyons enfin que l'acide arsénieux, qui dans la seconde série n'avait pas empêché la variation ni le développement des moisissures, a été inerte ; la créosote a entravé la végétation mycétoïde et le sucre ne s'est pas modifié.

20. Si maintenant on considère les autres expériences des trois tableaux, on remarque qu'il est possible d'en faire quatre catégories : 1° celle où la grandeur de la rotation est restée constante ; on trouve que cela a eu lieu avec les dissolutions qui contenaient du chlorure de zinc, du chlorure de calcium, tous deux en grande quantité ; du bichlorure de mercure en petite quantité, du nitrate de zinc, du carbonate de potasse (1) et du bicarbonate de potasse, c'est-à-dire des substances réputées antiseptiques ; 2° celle où la rotation a insensiblement passé à gauche ; on trouve que cette variation a été accompagnée d'un développement de moisissures, et on est étonné de trouver à côté du nitrate de potasse, du nitrate de magnésie, du phosphate de soude et du nitrate de baryte, le sulfate manganeux et le sulfate

(1) Le carbonate alcalin s'est comporté ici comme le fait la chaux dans les expériences de M. Maumené (*loc. cit.*), quoiqu'il soit difficile d'admettre une combinaison définie de sucre et de carbonate ou de bicarbonate.

d'alumine; 3° celle où la variation a eu lieu sans développement de moisissures et comme par *l'influence personnelle* du sel; dans cette catégorie on voit à côté du sulfate de zinc, du nitrate de plomb et du bichlorure de mercure (sels neutres), le biphosphate de potasse et le biarséniate de la même base : je dis influence personnelle, parce que dans deux expériences avec le bichlorure de mercure en solution concentrée, l'une avec addition, l'autre sans addition de créosote, la transformation du sucre de canne a bien eu lieu; 4° celle où un bi-sel a été sans action en présence de la créosote; c'est ainsi que le bisulfite de soude, aussi bien que le sulfite, a laissé intact le sucre de canne. La dissolution du bisulfite était cependant franchement acide, il est donc probable que le bisulfite seul eût également été sans influence, arrêtant le développement des moisissures.

21. La transformation du sucre de canne sous l'influence des sels peut donc avoir lieu par suite de la production des moisissures ou par l'action *personnelle* du sel. A ce dernier point de vue, le chlorure stanneux a présenté des phénomènes dignes d'intérêt. Le sel que j'ai employé était parfaitement pur, il ne contenait pas d'acide libre, et sa dissolution avec le sucre était d'abord parfaitement limpide. Cette dissolution introduite dans un tube scellé, pour éviter toute action de l'air, se conserve incolore même pendant sept mois, mais elle laisse bientôt déposer un précipité blanc. Si cette même dissolution a seulement, pendant quelques heures, le contact de l'air, elle brunit au bout d'un certain temps, se colore de plus en plus et répand une odeur franche de caramel.

22. Certains sels, comme le nitrate de baryte, le nitrate de magnésie, le chlorure mercurique avec ou sans addition de créosote, qui n'avaient pas d'abord déterminé de variation ou seulement une transformation peu sensible à Strasbourg ou à Montpellier, pendant les saisons où la tempé-

rature est très-basse ou peu élevée, ont déterminé un changement assez brusque, accompagné ou non d'une végétation mycétoïde, sous l'influence de la température qui règne dans la dernière ville pendant les mois de juillet et d'août. Cette dernière observation, qui demande un examen plus approfondi, semble prouver qu'une certaine élévation de température est nécessaire pour que la modification s'accomplisse ou pour que, dans certains cas, les moisissures se développent.

23. Les expériences et les observations qui précèdent démontrent que le sucre de canne ne se transforme en sucre lévogyre, sous l'influence de l'eau, que consécutivement au développement des moisissures. Il est donc naturel d'admettre que la modification se fait par leur intermédiaire.

Mais de quelle manière agissent les moisissures? Elles agissent à la manière des ferments. D'où provient le ferment?

24. Depuis longtemps j'enseigne, à la suite de M. Dumas (1), qu'à chaque fermentation répond un ferment particulier. Mais il était admis qu'il fallait qu'une substance azotée de nature protéique se trouvât en présence de la substance fermentescible, pour que le ferment propre à l'accomplissement du phénomène, certaines conditions de température et de milieu étant remplies, se développât. C'est ainsi que, d'après les expériences de M. Claude Bernard, l'albumine du sérum se transforme, dans l'eau sucrée, successivement en globules blancs, puis en globules de levûre; qu'il est nécessaire que le caséum se trouve en présence de la craie et d'un hydrate de carbone pour que cette substance albuminoïde se change en ferment lactique. Si les conditions changent, un autre ferment naît, d'autres produits prennent naissance.

---

(1) DUMAS, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, articles FERMENTATIONS et PUTRÉFACTION.

25. Mais dans mes dissolutions il n'existe pas de substance albuminoïde; elles étaient faites avec du sucre candi pur, lequel, chauffé avec de la chaux sodée récente, ne dégageait pas d'ammoniaque. Il paraît donc évident que des germes apportés par l'air ont trouvé dans la solution sucrée un milieu favorable à leur développement, et il faut admettre que le ferment est produit ici par la génération de végétations mycétoïdes.

La matière qui se développe dans l'eau sucrée se présente tantôt sous la forme de petits corps isolés, tantôt sous la forme de volumineuses membranes incolores qui sortent tout d'une pièce des flacons. Ces membranes, chauffées avec de la potasse caustique, dégagent de l'ammoniaque en abondance.

26. D'après quelques expériences il me paraît prouvé que ces moisissures membraneuses excitent très-rapidement, entre 15 et 30 degrés de température, la transformation du sucre de canne en sucre lévogyre. Cette étude fera l'objet d'un travail spécial. Quoi qu'il en soit de cette dernière question, il est certain que la marche du changement est d'autant plus rapide, qu'une plus grande quantité de la matière organique azotée se produit. C'est ce que l'on peut remarquer (tableau de la seconde série) notamment dans les cas des dissolutions sucrées qui contenaient de l'acide arsénieux, du sulfate d'alumine, du nitrate de potasse ou du phosphate de soude. Dans les trois derniers cas que nous venons de citer, la transformation a été extraordinairement active.

27. La transformation que subit le sucre de canne en présence des moisissures peut donc être assimilée à celle que la diastase fait éprouver à la fécule.

28. La présence de ces végétations mycodermiques ne paraît cependant pas être la seule cause de la transformation du sucre de canne, et le glucose lévogyre n'est pas le seul produit qui prenne naissance. En effet la liqueur,

lorsque la rotation a diminué sensiblement pour passer vers la gauche, est constamment acide. L'acide formé (acétique ou formique) contribue sans doute pour sa part à hâter la modification du sucre.

29. Puisque des matières étrangères se forment pendant la transformation du sucre de canne, je me suis demandé si la diminution de la rotation ne devait pas être attribuée à la formation d'acides volatils déjà observés par M. Bouchardat, c'est-à-dire à quelque perte de substance. Pour m'assurer qu'il n'en était pas ainsi et que mes liqueurs conservaient leur concentration première, j'ai plusieurs fois évaporé un certain volume de liqueur. Je ne citerai que l'exemple le plus concluant : 10 centimètres cubes de la dissolution sucrée de la première expérience de la seconde série ont laissé un résidu desséché à 100 degrés qui pesait $1^{gr},61$. L'évaporation a été faite le 19 décembre dernier, dix-sept mois et demi depuis le commencement des observations. Or $1^{gr},51$ de sucre de canne devaient produire $1^{gr},589$ de glucose. Il est donc permis de conclure que pendant ces longues observations, alors même que l'inversion est complète, la quantité réelle de matière sucrée reste invariable.

30. La proposition que j'ai formulée en commençant, § 12, savoir, *que l'eau froide ne modifie le sucre de canne qu'autant que des moisissures peuvent se développer, ces végétations élémentaires agissant ensuite comme ferment*, me paraît démontrée. Mais l'influence *personnelle* des sels (que quelques expériences semblent établir nettement pour quelques-uns, soit comme préservateurs, soit comme modificateurs) étant entravée par le développement des moisissures, il est nécessaire de reprendre cette étude et de faire agir les dissolutions salines sur le sucre en présence de la créosote. Cette question fera l'objet d'un nouveau travail plus étendu.

31. Il sera intéressant aussi de savoir si la créosote em-

pêchera l'altération du sucre de canne au contact de l'air, dans les sucs naturels qui le contiennent accompagné de substances diverses et notamment de matières azotées, comme dans le jus de betterave par exemple. On comprend l'importance de cette recherche au point de vue de l'industrie sucrière.

32. En résumé, il ressort de ce travail que :

1°. L'eau froide ne fait pas varier le pouvoir rotatoire du sucre de canne, c'est-à-dire ne le transforme pas en sucre de raisin lévogyre;

2°. L'eau froide n'agit sur le sucre de canne que lorsqu'il peut se développer des moisissures : en d'autres termes, la transformation est due à une véritable fermentation et au développement d'un acide consécutivement à la naissance du ferment;

3°. L'influence des dissolutions salines est variable, non-seulement suivant le genre et l'espèce du sel, mais encore suivant l'état de saturation et de neutralité de ces sels;

4°. Les sels qui préviennent la transformation glucosique du sucre de canne sont généralement des sels réputés antiseptiques;

5°. Dans tous les cas, une certaine température minimum est nécessaire pour que la transformation s'accomplisse.

COMBINAISONS DES ÉTHERS SULFHYDRIQUES, ÉTHYLIQUE ET MÉTHYLIQUE, AVEC LE BI-IODURE DE MERCURE;

PAR M. A. LOIR.

Dans un premier Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, j'ai étudié les composés que les éthers sulfhydriques éthylique et méthylique donnent en se combinant avec certains chlorures métalliques.

Dans le travail que je soumets aujourd'hui à son jugement, je me propose de faire connaître les combinaisons

que ces mêmes éthers forment avec le bi-iodure de mercure.

Combinaison de l'éther sulfhydrique éthylique avec le bi-iodure de mercure (C^4H^5S,HgI).

Préparation. — L'éther sulfhydrique éthylique, comme je l'ai indiqué, mis en contact avec le bichlorure de mercure en dissolution, s'y combine pour donner naissance au composé $C^4H^5S,HgCl$. La combinaison de l'éther sulfhydrique éthylique avec le bi-iodure de mercure ne s'effectue pas directement, même en agissant à diverses températures; mais elle se réalise d'une manière indirecte, par deux procédés dans lesquels ces deux corps se forment par double décomposition et se combinent étant à l'état naissant.

Le premier procédé, celui qui permet d'obtenir ce composé plus facilement pur, consiste à chauffer à 100 degrés, pendant quelques heures, dans un tube scellé à la lampe, un mélange d'alcool, d'éther iodhydrique et du composé $C^4H^5S,HgCl$. L'éther iodhydrique réagit sur le bichlorure de mercure de ce composé, comme il réagit sur le bichlorure de mercure pur, en formant, ainsi que l'a montré M. Schlagdenhauffen, l'éther chlorhydrique et du bi-iodure de mercure. Cet iodure se combine alors à l'éther sulfhydrique mis en liberté.

En opérant sur 10 grammes $C^4H^5S,HgCl$, 12 grammes d'éther iodhydrique éthylique, 20 grammes d'alcool à 98 degrés, on voit, après trois heures d'action, deux couches liquides peu colorées en jaune. Par refroidissement, la couche inférieure se solidifie et offre l'apparence de soufre; la supérieure laisse déposer, au bout de quelques heures, une masse jaune cristalline. L'excès de liquide étant séparé par décantation, on lave plusieurs fois par l'alcool bouillant, en agitant le corps solide jaune qui reste dans le tube. Après ces traitements, on le pulvérise, on le dessèche entre des feuilles de papier et au-dessus de l'acide sulfurique.

Cette combinaison présentant, comme nous le verrons, une certaine stabilité qui répond à une affinité assez puissante de l'éther sulfhydrique pour le bi-iodure de mercure, je pensais qu'on pourrait l'obtenir par la réaction du sulfure de mercure sur l'éther iodhydrique. Dans ce second procédé, on chauffe quelques heures à 100 degrés dans un tube scellé le bisulfure de mercure en poudre fine avec un mélange d'éther iodhydrique éthylique et d'alcool. A l'état de vermillon, la réaction se fait rapidement et donne naissance à une assez grande proportion de produit. Après refroidissement et décantation du liquide excédant, on sépare à la main, du sulfure non attaqué, le composé jaune formé; on traite le corps par l'alcool bouillant, puis on le dessèche. L'identité des propriétés de ce composé avec celles du produit obtenu par le premier procédé, le dégagement d'éther sulfhydrique qu'il donne à une température inférieure à sa décomposition, indiquent bien que dans l'action de l'éther iodhydrique sur le sulfure de mercure il y a eu double décomposition et combinaison des corps qui ont pris naissance.

Du reste, le sulfure de mercure n'est pas le seul sulfure qui réagisse de cette manière sur l'éther iodhydrique; les sulfures d'argent, de plomb, placés dans les mêmes circonstances, offrent après quelques heures d'action des aiguilles cristallines jaunâtres, qui, desséchées dégagent par la chaleur, de l'éther sulfhydrique et donnent des iodures des métaux correspondants.

Si l'on considère l'éther sulfhydrique comme de l'éther ordinaire dont l'oxygène est remplacé par du soufre, on peut penser qu'il se formera dans l'action de l'éther iodhydrique sur l'oxyde de mercure, par suite d'une double décomposition, une combinaison d'éther ordinaire et d'iodure de mercure correspondant à celle que nous venons d'indiquer.

Dans ce but, j'ai chauffé à 100 degrés, pendant quelques heures dans un tube scellé à la lampe, 20 grammes d'oxyde

de mercure (précipité *per se*) en poudre fine et 20 grammes d'éther iodhydrique éthylique; après refroidissement, j'ai reconnu qu'il y avait eu production d'une forte proportion d'iodure de mercure et d'éther ordinaire. La masse solide contenue dans le tube et desséchée entre des papiers dégageait, même après trente-six heures, de l'éther sulfurique par l'action de la chaleur.

Si cette expérience, plusieurs fois vérifiée avec divers oxydes de mercure, n'établit pas que la combinaison d'éther simple et d'iodure de mercure se forme, elle prouve qu'il y a dans ces circonstances double décomposition.

Déjà M. Frankland avait montré qu'à 150 degrés l'eau décompose l'éther iodhydrique en donnant de l'éther simple et de l'acide iodhydrique.

Propriétés. — Le composé jaune obtenu comme je l'ai indiqué, purifié par l'alcool bouillant et desséché sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, présente tout à fait l'aspect du soufre; il ne répand pas sensiblement d'odeur; frotté contre un corps dur, il ne change pas de couleur. Il est très-peu soluble dans l'alcool bouillant; par refroidissement, il se dépose de cette dissolution sous forme de petites lames cristallines jaunes.

Il ne se dissout, même par la chaleur, qu'en petite quantité dans l'éther, l'esprit-de-bois, le chloroforme. L'iodure de potassium n'en prend aussi qu'une faible proportion. A chaud, en refroidissant, la liqueur donne des aiguilles prismatiques fines; chauffé au bain d'huile, il fond à 110 degrés environ : c'est alors un liquide jaune, transparent, qui se solidifie assez lentement en cristaux jaunes, aiguillés, rayonnant autour de divers centres. A 150 degrés, il se comporte de même et laisse seulement dégager une légère odeur d'éther sulfhydrique. A 180 degrés, le liquide est coloré en brun ou sent fortement l'éther sulfhydrique. A une température supérieure à 180 degrés, il se décompose en dégageant une odeur fétide; des vapeurs épaisses brû-

lent à l'approche d'un corps enflammé avec une flamme livide; il se volatilise de l'iodure de mercure, modification jaune, qui, au bout de quelques heures, devient rouge. L'acide nitrique l'attaque même à froid; la réaction n'est complète que par la chaleur; il se produit des vapeurs nitreuses; de l'iode se volatilise; le liquide contient du mercure, de l'acide iodique, pas d'acide sulfurique.

Composition. — Cette combinaison, purifiée comme je l'ai indiqué, avait été mise trente-six heures sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique avant de procéder aux analyses. Les résultats de l'analyse conduisent à la formule

$$C^4 H^5 S, HgI.$$

Dosage du carbone.

La combustion a été opérée par le chromate de plomb. Une petite quantité d'iode s'étant volatilisée à chaque opération dans le tube à ponce sulfurique, on ne peut répondre exactement de la quantité d'eau formée, elle était en petite proportion et donnait 2,5 d'hydrogène pour 100. Un tube contenant de l'oxyde ponce et du borax séparait le tube à potasse du tube à ponce sulfurique.

1°. Substance employée.......	0gr,996
Acide carbonique.........	0gr,295

Carbone pour 100. 8,2

2°. Substance employée.......	1gr,095
Acide carbonique.........	0gr,330

Carbone pour 100. 8,3

Dosage du soufre.

Le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryte en employant la méthode indiquée pour les substances volatiles sulfurées.

Substance employée..........	1gr,350
Sulfate de baryte.............	0gr,635

Soufre pour 100. 6,4

Dosage du mercure.

Le mercure a été dosé à l'état métallique.

1°. Substance employée...... $0^{gr},5475$
Mercure obtenu.......... $0^{gr},0195$

Mercure pour 100. 35,7

2°. Substance employée....... $0^{gr},782$
Mercure................ $0^{gr},279$

Mercure pour 100. 35,8

Dosage de l'iode.

L'iode a été dosé à l'état d'iodure d'argent.

Substance employée......... $0^{gr},6257$
Iodure d'argent............. $0^{gr},0535$

Iode pour 100. 47,9

Composition en centièmes.

		Calcul.
Carbone......	8,25	8,8
Soufre........	6,40	5,9
Hydrogène....	2,50	1,8
Mercure......	35,75	36,7
Iode.........	47,90	46,8
	100,80	10000

Combinaison de l'éther sulfhydrique méthylique avec le bi-iodure de mercure (C^2H^3S, HgI).

On peut préparer le composé par deux procédés identiques à ceux décrits ci-dessus : 1° en chauffant à 100 degrés, dans un tube fermé, le composé ($C^2H^3S, HgCl$), dont j'ai parlé dans mon premier Mémoire, avec un mélange d'alcool et d'éther iodhydrique, soit éthylique, soit méthylique. Il se dépose dans le tube, après refroidissement, un corps jaunâtre qu'on lave plusieurs fois à l'alcool bouillant. 2°. En soumettant à la chaleur de l'eau bouillante un mé-

lange d'éther iodhydrique méthylique et du sulfure de mercure en poudre fine, par un refroidissement des cristaux jaunes se forment. Après décantation, on les sépare du sulfure non attaqué, puis on les lave à l'alcool bouillant.

Propriétés. — A la température ordinaire, ce composé, jaune cristallin, purifié et desséché sur l'acide sulfurique, ne répand pas sensiblement d'odeur; frotté, il ne change pas de nuance. Il est peu soluble dans l'alcool, dans l'éther, même par la chaleur. Il fond à 87 degrés, et offre alors l'aspect d'un liquide jaune transparent, se solidifiant, et cristallisant en aiguilles qui partent de divers centres. A 130 degrés, et même à 145 degrés dégageant l'odeur d'éther sulfhydrique, il reste liquide sans altération apparente, cristallisant par refroidissement. A 165 degrés, il commence à s'altérer. A une température supérieure à 165 degrés, il donne des vapeurs épaisses, fétides, combustibles; il se sublime de l'iodure de mercure jaune passant au rouge. L'acide nitrique l'attaque même à froid; il se produit des vapeurs nitreuses et de l'iode.

Composition.— Ce corps, répondant pour ses propriétés et son mode de formation au composé étudié ci-dessus, doit être représenté par la formule

$$C^2 H^3 S, Hg I.$$

Les dosages du carbone et du mercure vérifient cette composition.

Dosage du carbone.

Poids de la substance.	$0^{gr},977$
Acide carbonique.	$0^{gr},149$
Carbone pour 100. .	4,10
Calcul.	4,65

Dosage du mercure.

Poids de la substance.	$0^{gr},627$
Mercure.	$0^{gr},235$
Mercure pour 100.	37,3
Calcul.	38,7

Les combinaisons des iodures métalliques, de plomb, d'argent, de platine et d'éther sulfhydrique, cristallisent facilement; mais je n'ai pu encore étudier assez complétement ces composés pour indiquer leurs propriétés et leur composition.

ACTION COMPARÉE DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LE SOUFRE INSOLUBLE ET SUR LE SOUFRE CRISTALLISABLE;

Par M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

Les diverses variétés de soufre manifestent des affinités différentes vis-à-vis des agents d'oxydation, et notamment vis-à-vis de l'acide nitrique. Ainsi le soufre octaédrique, même réduit en poudre très-fine, est à peine attaqué par l'acide nitrique à la température de l'ébullition, et les vapeurs nitreuses qui résultent de cette réaction ne se produisent qu'avec lenteur et difficulté.

Au contraire, le soufre insoluble, épuisé par le sulfure de carbone, est attaqué avec violence par l'acide nitrique au-dessous de 80 degrés et disparaît rapidement. Cette réaction est au moins aussi vive que celle du phosphore rouge et s'accompagne d'un dégagement abondant de vapeurs rutilantes; toutefois la dissolution du soufre est rarement complète, parce que l'élévation de température qui s'est produite suffit ordinairement pour transformer une partie du soufre amorphe en soufre cristallisable. Aussi l'on obtient presque toujours un résidu de soufre, qui est devenu cristallisable et soluble dans le sulfure de carbone.

Les mêmes faits se retrouvent dans l'action de l'acide nitrique sur la fleur de soufre, mélange de soufre cristallisable et de soufre amorphe insoluble. En effet, la fleur de soufre peut être dépouillée en quelques minutes du soufre amorphe qu'elle renferme; elle décompose l'acide nitrique

avec vivacité vers 80 degrés, mais la réaction ne tarde pas à se ralentir, et s'arrête même complétement; le résidu se compose essentiellement de soufre cristallisable, soluble dans le sulfure de carbone, et il est pulvérulent si l'on a modéré convenablement la température.

Le soufre que l'on obtient en attaquant les sulfures par l'acide nitrique se comporte à quelques égards comme la fleur de soufre, car tous les chimistes ont pu observer qu'après le vif dégagement de vapeurs rutilantes qui se produit dans les premiers instants, il est presque impossible de dissoudre complétement le reste du dépôt, même par une ébullition très-prolongée avec l'acide nitrique.

On pourrait croire que la résistance du soufre cristallisable à l'oxydation, opposée à la facile oxydabilité du soufre insoluble, est due à la différence qui existe entre la cohésion de ces deux variétés de soufre; mais on peut opérer sur des échantillons amenés par des moyens mécaniques à un état de division aussi comparable que possible. D'ailleurs, afin de mieux apprécier l'insuffisance de cette objection, j'ai eu recours à une expérience dont le résultat m'a semblé décisif.

Le soufre amorphe possède la propriété curieuse de se transformer à froid en soufre cristallisable par le seul contact d'une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré (1). En effet, après vingt-quatre heures environ, ce soufre est devenu à peu près entièrement soluble dans le sulfure de carbone; il est en poudre impalpable, comme le soufre insoluble qui s'est ainsi transformé en donnant un véritable exemple de pseudo-morphisme, et il ne se distingue de celui-ci que par sa nuance un peu plus pâle et la propriété qu'il présente de se laisser mouiller par l'eau plus facilement.

Il m'a paru intéressant d'étudier comparativement l'ac-

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIX, page 44.

tion de l'acide nitrique sur le soufre amorphe, avant et après la transformation que je viens de rappeler; en effet, si l'on opère d'une part sur du soufre insoluble, et d'autre part sur ce même soufre transformé à froid en soufre cristallisable par le contact de l'hydrogène sulfuré, on aura éliminé l'influence de la cohésion inégale des deux soufres, autant que la chose est possible.

Je dois à M. Berthelot l'idée de cette méthode qui est applicable à tous les cas analogues.

Des poids égaux de soufre amorphe soluble et de soufre amorphe insoluble épuisé par cinq traitements successifs au sulfure de carbone, ont été introduits dans deux matras semblables, avec des volumes égaux d'acide nitrique. Les deux matras ont été placés dans le même bain-marie, et chauffés avec précaution au-dessous de 80 degrés, pendant une demi-heure. Le soufre insoluble n'a pas tardé à déterminer un dégagement très-abondant de vapeurs nitreuses qui se manifestent à une température d'autant plus basse, que ce soufre est mieux épuisé. Le soufre cristallisable, au contraire, n'a réagi que d'une manière très-peu sensible, ce qui résulte d'ailleurs des nombres suivants que j'ai observés :

	Soufre amorphe insoluble.	Soufre amorphe soluble.
Avant le traitement par l'acide nitrique....	1gr,000	1gr,000
Après le traitement...	0gr,009	0gr,965
Soufre oxydé par l'acide nitrique.........	0gr,991	0gr,035

Ainsi les 99 centièmes de soufre amorphe insoluble se sont oxydés, tandis que le même soufre rendu cristallisable a perdu seulement 3 centièmes de son poids.

Je crois donc pouvoir conclure des observations précédentes :

1°. Qu'au contact de l'acide nitrique, le soufre amorphe.

insoluble dans le sulfure de carbone, s'oxyde beaucoup plus facilement que le soufre cristallisable;

2°. Que cette différence paraît due à une affinité plus prononcée du soufre insoluble pour l'oxygène, et non pas à un état de cohésion plus ou moins parfait de ces deux variétés de soufre.

MÉMOIRE SUR LA COMPOSITION DE L'ACIDE CARMINIQUE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS;

PAR M. PAUL SCHUTZENBERGER,

Docteur en médecine, Professeur de Chimie à l'École préparatoire de l'enseignement supérieur des Sciences et des Lettres de Mulhouse.

Les recherches chimiques sur les matières colorantes sont si délicates, que, malgré les nombreux travaux dont elles ont déjà fait l'objet, et surtout grâce aux résultats obtenus, il est toujours permis d'espérer d'éclaircir davantage leur histoire, en y portant son attention avec soin.

La composition de beaucoup de ces substances, surtout de celles qui n'ont encore été obtenues qu'à l'état amorphe, est encore douteuse, leurs dérivés sont peu connus. Dans la travail que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie des Sciences, j'ai cherché à fixer d'une manière plus positive la composition de la matière colorante de la cochenille, par l'étude de quelques corps qui en dérivent.

Avant d'entrer dans le détail de mes propres expériences, je rappellerai en quelques mots l'état de nos connaissances sur cette précieuse matière colorante.

M. Pelletier, en épuisant la cochenille d'abord par l'éther, puis par l'alcool, en retira une substance rouge, la carmine, dans laquelle il reconnut la présence de l'azote.

M. Warren de la Rue, dans un travail plus récent et d'un haut intérêt qui a paru dans les *Annales de Chimie alle-*

mandes, démontra, 1° que la matière colorante de la cochenille est acide; 2° qu'elle ne renfermait pas d'azote; il lui donne la formule

$$C^{28} H^{14} O^{16}.$$

L'acide carminique, isolé par M. de la Rue, est amorphe; traité par l'acide azotique, il fournit un dérivé nitré, jaune, cristallisable, bien défini, l'acide nitrococussique, qui se représente par le formule

$$C^{16} H^{5} (Az O^{4})^{3} O^{6};$$

on ne remarque aucun rapport entre la composition de ce dérivé et celle de l'acide carminique de M. de la Rue.

Les données de ce travail m'ont été très-utiles pour mes propres recherches, qui viendront plutôt confirmer qu'improuver la plupart des faits énoncés.

J'ai d'abord cherché à combler une lacune signalée depuis longtemps par la Société industrielle de Mulhouse dans l'histoire chimique de la cochenille.

Les fabricants d'indienne et les teinturiers savent que la cochenille en contact pendant quelque temps avec de l'eau ammoniacale change complétement de propriétés. La matière colorante rouge se transforme en une autre matière colorante de couleur violette qu'il n'est pas permis de considérer comme le sel ammoniacal de l'acide carminique, car la couleur violette ne vire plus au rouge sous l'inflence des acides et ne donne plus avec le deutochlorure d'étain une laque ponceau, en un mot elle se comporte comme un nouveau principe colorant. Cette intéressante modification n'est mentionnée dans aucun ouvrage de chimie générale. M. Persoz, dans son *Traité de l'impression des tissus*, parle de la cochenille ammoniacale; il suppose que l'ammoniaque entre comme partie constituante dans la nouvelle couleur : mais cette supposition, toute logique quelle paraisse, n'est fondée sur aucune analyse.

Pour résoudre cette question et savoir à quel genre de

réaction il faut attribuer la transformation qu'éprouve l'acide carminique sous l'influence de l'ammoniaque, je commençai par préparer de l'acide carminique très-pur en suivant un procédé un peu différent de celui qu'avait employé M. de la Rue dans la préparation de ce corps.

La décoction aqueuse de cochenille fut précipitée par une solution de chlorure de calcium. Ce sel détermine la séparation de la matière colorante sous forme d'une laque calcaire, verdâtre à l'état humide, noire après la dessiccation. Cette laque laisse après l'incinération un résidu de carbonate de chaux mêlé d'un peu de phosphate. Cette laque desséchée a été décomposée par une quantité insuffisante d'acide oxalique en présence de l'alcool; la liqueur rouge alcoolique, filtrée et concentrée à consistance demi-sirupeuse, a fourni au bout d'un jour des grumeaux cristallins, mous, caséeux et d'un rouge clair très-vif; ces cristaux renfermaient une forte proportion d'azote. Je suppose que ce produit représente une combinaison d'acide carminique et d'une matière azotée particulière, jouant le rôle de base, peut-être la tyrosine dont M. de la Rue a démontré la présence dans la cochenille. J'ai été conduit à admettre par là que l'acide carminique ne se trouvait pas en liberté dans la cochenille, mais en combinaison avec une base organique. Cette question fera l'objet de recherches ultérieures.

La liqueur rouge séparée de ces grumeaux cristallins ayant été étendue d'eau fut précipitée par l'acétate neutre de plomb. Le précipité, bien lavé à l'eau chaude et mis en suspension dans l'eau, fut décomposé par une quantité déterminée d'acide sulfurique. J'évitai l'emploi de l'hydrogène sulfuré dans la crainte qu'il n'exerçât une influence réductrice; j'ai remarqué depuis que ces craintes n'étaient pas fondées. En répétant deux ou trois fois ces précipitations par l'acétate de plomb, je finis par obtenir un produit solide, amorphe, sans odeur, d'une saveur acide et d'une

belle couleur rouge, qui présentait en un mot les propriétés indiquées dans le travail déjà cité. Les réactifs les plus sensibles n'indiquaient plus la présence de l'azote, et l'incinération sur la lame de platine ne laissait plus de cendres; je le considérai d'après cela comme complétement pur : après l'avoir desséché à 130 degrés, je le soumis à l'analyse et trouvai les nombres suivants :

Carbone.....	52,19	52,21
Hydrogène...	4,13	4,2

Ces résultats eurent lieu de m'étonner; ils sont assez différents de ceux de M. de la Rue, avec lesquels je comptais concorder. Je ne pouvais guère attribuer ces différences à une impureté de mon acide carminique.

Une partie de ce même produit fut dissoute dans l'eau ammoniacale et la dissolution abandonnée à elle-même dans un endroit chaud (30 degrés) pendant trois ou quatre jours; au bout de ce temps, je constatai, au moyen du deutochlorure d'étain, que la transformation avait eu lieu. Après des essais faits plus tard, j'ai reconnu que vingt-quatre heures suffisaient largement. La solution d'acide carminique modifiée fut évaporée à sec au bain-marie : j'obtins ainsi une masse amorphe d'un beau noir violacé, friable à l'état sec, soluble dans l'eau en toutes proportions et même hygroscopique, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; cette substance renfermait de l'azote; l'ammoniaque, comme on pouvait le prévoir, s'est donc combinée à l'acide carminique. Ce produit séché à 130 degrés et soumis à l'analyse a fourni les nombres suivants :

C.....	52,92	C......	52,7
H.....	4,5	H.....	4,65
Az....	6,3	Az.....	6,15

Afin de montrer le rapport qui, d'après ces analyses, doit exister entre l'acide carminique que j'avais préparé et

le produit azoté qui en dérive sous l'influence de l'ammoniaque, je représenterai par une formule toute provisoire les résultats de l'analyse de l'acide carminique qui m'a servi à l'expérience; une de celles qui s'accorde le mieux est la suivante :

$$C^{42} H^{20} O^{26}.$$

	Calcul.
C........	52,5
H.......	4,16

En admettant que l'acide carminique ainsi représenté absorbe 2 équivalents d'ammoniaque et perde 4 équivalents d'eau, on arrive à la formule

$$C^{42} H^{22} Az^{2} O^{22},$$

qui représente assez bien les résultats de l'analyse de l'acide carminique modifié.

	Calcul.
C.......	52,72
H.......	4,6
Az......	5,82

Je conclus de là que la matière colorante de la cochenille ammoniacale n'est autre chose que l'amide de l'acide carminique. Ce produit se comporte en effet comme un amide, la potasse en solution ne dégage pas d'ammoniaque à froid, mais sous l'influence de l'ébullition.

L'acide sulfurique concentré dissout cet amide en le décolorant, la solution est brun clair; lorsqu'on ne tarde pas à l'étendre d'eau, elle devient violette: dans le cas contraire, l'eau donne lieu à un précipité brun qui n'a pas été étudié.

J'ai isolé, en précipitant par l'acétate de plomb neutre une décoction aqueuse de cochenille ammoniacale du commerce et en décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré, la matière colorante de la cochenille ammoniacale employée dans les arts. Je lui ai reconnu toutes les proprié-

tés annoncées plus haut pour l'amide obtenu directement avec l'acide carminique pur, mais je ne l'ai pas soumise à l'analyse, car je n'avais pas de signes certains de sa pureté.

Ce fait d'un amide qui se forme directement par la simple action de l'ammoniaque sur l'acide est assez rare en chimie organique, mais non pas sans exemples connus.

J'ai déjà fait remarquer plus haut que les nombres que j'avais obtenus pour l'acide carminique étaient différents de ceux des analyses de M. de la Rue. Afin de me rendre compte de cette différence, je préparai une nouvelle quantité d'acide carminique avec une autre espèce de cochenille, en apportant plus de soins encore à sa purification. Ainsi je fractionnai le précipité par l'acétate de plomb en négligeant les premières parties, j'arrivai ainsi beaucoup plus vite à éliminer la substance azotée. Ce nouveau produit obtenu me donna à l'analyse des nombres différents des précédents, ainsi que de ceux du Mémoire déjà cité. Étonné de ce résultat, je soumis mon produit à de nouvelles purifications en le précipitant plusieurs fois par l'acétate de plomb, et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré : la liqueur évaporée à sec, je traitai le résidu par l'alcool absolu, je filtrai et j'évaporai dans le vide la solution alcoolique. Après chaque nouvelle opération, le produit analysé me donnait des résultats différents de ceux des analyses précédentes; je fis ainsi une quinzaine d'analyses sans jamais pouvoir arriver à deux résultats concordants; toutes ces analyses avaient été faites avec soin, je ne pouvais guère attribuer les différences observées à des erreurs. Je finis par remarquer que toutes mes analyses pouvaient se représenter par la même formule, sauf une variation dans la quantité d'oxygène; il en était de même des analyses de M. de la Rue. Je fus ainsi conduit à soupçonner qu'il existait au moins deux matières colorantes dans la cochenille, ne différant dans leur composition que par la quantité d'oxygène contenu. Jusqu'à présent je n'avais

donc analysé, ainsi que le chimiste anglais, que des mélanges en proportions variables de ces deux ou plusieurs matières colorantes.

Voici les nombres obtenus dans quelques-unes de mes expériences, en opérant chaque fois sur les matières différentes, séchées toutes à 130 degrés.

N° I.	C.......	52,19
	H.......	4,13
N° II.	C.......	49,3
	H.......	4,09
N° III.	C.......	47,94
	H.......	3,93
N° IV.	C.......	51,6
	H.......	4,50

Les résultats de M. de la Rue

C.....	54,17	54,10
H.....	4,58	4,66

se représentent bien par la formule

$$C^{28} H^{14} O^{16}.$$

C.......	54,19
H.	4,52

L'analyse n° II se représente assez exactement par $C^{28}H^{14}O^{20}$.

	Calcul.
C.......	49,1
H.......	4,07

L'analyse n° I peut également se traduire par la formule

$$C^{28} H^{14} O^{17,5}.$$

	Calcul.
C.......	52,1
H.......	4,3

L'analyse n° III se représente par $C^{28}H^{14}O^{21}$.

	Calcul.
C.........	48
H.........	4

L'analyse n° IV se représente par $C^{28} H^{14} O^{18}$.

	Calcul.
C.......	51,53
H.......	4,29

Je pourrais multiplier ces exemples, car la plupart de mes analyses peuvent ainsi se ramener à la même formule, sauf une variation dans l'oxygène; mais ceux que je viens de citer suffisent pour justifier l'hypothèse que je viens d'émettre.

Ainsi, non-seulement mes propres résultats, mais encore ceux de M. de la Rue, s'accordent de cette manière. Quant à la formule

$$C^{28} H^{14} O^{x},$$

je ne l'ai adoptée ici que comme une manière de représenter mes analyses d'une manière plus frappante dans le but que je me proposais. Afin de rendre mon travail complet, il me fallait chercher à isoler les matières colorantes qui se trouvaient mélangées dans les produits que j'avais obtenus jusqu'à présent; je ne pouvais guère espérer y réussir, à moins de parvenir à faire cristalliser l'une ou l'autre. C'est à la réalisation de ce but que j'ai apporté tous mes soins.

Le mélange de matières colorantes a été dissous dans peu d'alcool absolu, la solution a été additionnée d'éther; il s'est formé un précipité rouge-brun que j'ai séparé par filtration. J'ai ensuite ajouté à la liqueur cinq ou six fois son volume d'éther; il s'est produit ainsi un précipité floconneux d'un beau rouge clair. La liqueur surnageante peu colorée, mais assez abondante, fut distillée jusqu'à un très-petit volume; par le refroidissement elle se prit au bout de quelques heures en une masse de cristaux dans la-

quelle il était très-facile de connaître des aiguilles rouges et des grumeaux cristallins. Je traitai cette masse cristalline par de l'éther bouillant, et j'observai que les grumeaux se dissolvaient, tandis que les aiguilles restèrent insolubles; la solution éthérée étant distillée et concentrée ne tarda pas à me donner les mêmes grumeaux, qui se séparèrent lentement de l'eau mère avec tous les caractères d'une vraie cristallisation. En soumettant ces cristaux en grumeaux à l'analyse, je trouvai les nombres suivants :

N° I.	C.......	55,03
	H.......	4,18

Les cristaux perdent beaucoup d'eau entre 100 et 130 degrés; l'analyse a été faite avec le produit séché à 130 degrés; mais je n'ai pas déterminé la quantité d'eau de cristallisation. J'avais donc isolé à l'état de pureté le produit le moins oxydé, car jamais dans aucune de mes analyses antérieures je n'avais trouvé autant de carbone.

Les aiguilles que l'éther avait laissées à l'état insoluble, et qui, vues au microscope, paraissaient bien homogènes, me fournirent les nombres suivants :

N° II.	C.......	49,08
	H.	4,29

les aiguilles ne perdirent pas d'eau entre 100 et 130 degrés.

J'obtins dans des circonstances analogues, en évaporant, une solution éthérée d'acide carminique, et en l'abandonnant au froid, des cristaux en mamelons qui me fournirent les résultats suivants :

N° III.	C.......	47,32
	H.......	3,85

Un autre produit cristallisé m'a donné le résultat suivant :

N° IV.	C.......	48,96
	H.......	3,89

L'acide nitrococussique correspond à un acide dont la formule serait

$$C^{16} H^{8} O^{6}.$$

Une de mes analyses d'un produit amorphe me conduisait exactement à la formule

$$C^{16} H^{8} O^{12},$$

et la plupart des autres se représentaient par la même formule avec plus ou moins d'oxygène. J'espérais ainsi trouver un rapport excessivement simple entre la composition de l'acide carminique et celle de l'acide nitrococussique qui en dérive; mais l'analyse des produits cristallisés bien définis ne permet pas d'adopter cette formule. Il en est de même de celle de M. de la Rue, que nous ne pourrons pas admettre, car elle conduirait à un nombre fractionnaire d'équivalents d'oxygène, ce qui n'est plus admissible maintenant qu'il s'agit d'un produit cristallisé parfaitement pur.

L'analyse n° I peut également bien se représenter par la formule

$$C^{18} H^{8} O^{10}.$$

	Calcul.
C.......	55,10
H.......	4,08

ou

$$C^{22} H^{10} O^{12}.$$

	Calcul.
C.........	55,4
H...... .	4,2

L'analyse n° III conduit à la formule

$$C^{18} H^{8} O^{14}.$$

	Calcul.
C.......	47,36
H.......	3,50

ou

$$C^{22} H^{10} O^{17}.$$

	Calcul.
C.......	47,4
H.	3,59

L'analyse n° II peut se représenter par la formule

$$C^{18}H^{9}O^{13} = C^{18}H^{8}O^{12} + HO.$$

	Calcul.
C......	48,86
H......	4,07

Il en serait de même de l'analyse n° IV : ces deux analyses pourraient aussi se représenter par $C^{18}H^{8}O^{13}$, mais dans ce cas la quantité d'hydrogène trouvée dans le n° II serait un peu plus forte que ne le comportent les erreurs d'analyses. Comme les deux produits soumis à l'analyse avaient deux formes cristallines différentes, j'admettrais volontiers que les aiguilles représentent l'hydrate du corps $C^{18}H^{8}O^{12}$. Cet hydrate serait assez stable, car il ne se décompose pas à 130 degrés, tandis que le deuxième produit, celui de l'analyse n° IV, se représenterait par $C^{18}H^{8}O^{13}$, que nous considérerons comme une combinaison du produit le plus oxydé avec le moins oxydé plutôt que comme un corps spécial.

Je ne pourrais guère décider, d'après les résultats précédents, à laquelle des deux formules

$$C^{18}H^{8}O^{x} \quad \text{ou} \quad C^{22}H^{10}O^{x}$$

il convient de donner la préférence. Pour décider cette question j'ai plus particulièrement fixé mon attention sur un produit que j'avais obtenu en chauffant pendant plusieurs heures à 125 degrés, dans un tube fermé, un mélange de carminate de soude et d'iodure d'éthyle. J'avais remarqué la formation d'iodure de sodium et d'un corps rouge insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ce nouveau corps, d'après les circonstances de sa formation, devait être un éther de l'acide carminique, il m'a fourni à l'analyse, après une purification complète par plusieurs dissolutions

dans l'alcool et précipitations par l'eau,

C......	58,96	59,1
H......	5,18	5,4

D'après cela, ce corps serait l'éther ou l'acide vinique de l'acide carminique $C^{16}H^{8}O^{10}$. En admettant la formule $C^{22}H^{10}O^{x}$ on n'arrive pas à rattacher cet éther à l'acide carminique d'une manière rationnelle. La première formule acquiert donc ainsi beaucoup plus de probabilité.

Cette substance rouge est susceptible de teindre une des nuances qui rappellent beaucoup celles de la cochenille. Elle joue le rôle d'acide et se dissout dans les alcalis. Elle prend également naissance lorsqu'on chauffe un mélange d'alcool, d'acide carminique et d'acide chlorhydrique. J'ai remarqué, dans cette réaction, la formation de deux produits semblables qui ne différaient que par leur degré de solubilité dans l'alcool. Les analyses précédentes n'ont porté que sur le produit le plus soluble, l'autre pourrait bien être l'éther de l'acide carminique plus oxydé. L'analyse d'un sel de soude, que j'avais obtenu à l'état de feuillets cristallins en ajoutant de l'alcool à une solution aqueuse concentrée de ce sel, m'a donné à l'analyse, desséché à 100 degrés,

C.........	35,9
H.........	3,4
Na O......	21,2

nombres qui se représentent bien par la formule

$$C^{18}H^{6}O^{12}, 2NaO + 3Aq.$$

	Calcul.
C........	35,88
H........	3,0
NaO....	21,2

Ce sel de soude correspondrait à l'acide $C^{18}H^{8}O^{14}$. L'analyse d'un sel de plomb, obtenu en précipitant une solution d'acide carminique par l'acétate de plomb, ne m'a pas

conduit à une formule rationnelle; j'en conclus que la composition du sel ainsi obtenu n'était pas définie.

Une solution d'acide carminique, au sein de laquelle on dégage de l'hydrogène, se décolore complétement; de sorte que l'acide carminique peut, sous l'influence de certains agents réducteurs, se comporter comme l'indigo; la liqueur incolore redevient rouge au contact de l'air.

En résumé, il découle clairement de mes analyses qu'il existe au moins deux acides carminiques qui ne diffèrent que par la proportion d'oxygène; la formule la plus probable serait, pour l'acide le moins oxydé, $C^{18}H^{8}O^{10}$. Je propose de lui conserver le nom d'acide carminique; quant à l'acide le plus oxydé, $C^{18}H^{8}O^{14}$, on pourrait l'appeler acide oxycarminique. Entre ces deux produits viennent se ranger l'acide $C^{18}H^{8}O^{12}$, HO, l'acide $C^{18}H^{8}O^{13}$: ce dernier mérite encore de fixer mon attention. Chacun de ces acides fournit directement un acide en absorbant un équivalent d'ammoniaque et en perdant deux équivalents d'eau : la carminamide aurait pour formule $C^{18}H^{9}AzO^{8}$, l'oxycarminamide se représenterait par $C^{18}H^{9}AzO^{12}$, et l'amide de l'acide intermédiaire $C^{18}H^{8}O^{12}$ aurait pour formule $C^{18}H^{9}AzO^{10}$. Chacun de ces acides peut donner un éther ou plutôt un acide vinique. En admettant que l'acide carminique est bibasique, les amides ci-dessus seraient des amides acides.

Je chercherai, dans un prochain travail, à établir d'une manière plus certaine le pouvoir de saturation de l'acide carminique.

RECHERCHES SUR LES ALCALOIDES DE LA NOIX VOMIQUE;

PAR M. P. SCHÜTZENBERGER.

M. Desnoix a signalé, il y a quelques années, une nouvelle base dans la noix vomique, l'igasurine, qui diffère de la brucine par sa plus grande solubilité dans l'eau.

J'ai eu l'occasion d'examiner plusieurs échantillons d'igasurine qu'on m'avait livrés pour de la brucine; j'ai appris qu'ils avaient été obtenus par la concentration des eaux mères de la strychnine.

Comme aucune analyse qui pût établir la composition et l'équivalent de l'igasurine n'avait été publiée, j'ai voulu profiter de cette occasion pour combler cette lacune; mais, après trois dosages, je m'aperçus à la différence des résultats que le produit que j'avais entre les mains n'était pas homogène.

En effet, en le traitant par l'eau bouillante, je suis parvenu à reconnaître et à séparer neuf alcaloïdes nouveaux, différents par leur composition, et dont la séparation peut s'effectuer assez facilement en utilisant leur différence de solubilité dans l'eau chaude et le temps qu'ils mettent à cristalliser pendant le refroidissement de la liqueur.

Afin d'établir d'une manière positive l'existence de chacune de ces bases, elles ont toutes été soumises à deux analyses; la seconde analyse a été faite avec le produit recristallisé après la première combustion : la concordance des deux résultats me prouvait l'homogénéité de la matière.

Comme je ne disposais que de peu de produit, la plupart des dosages du carbone ont été faits avec $0^{gr},150$ de matière, un grand nombre d'analyses comparatives m'ayant démontré qu'avec cette quantité et un peu de soins on arrivait à des résultats tout aussi exacts qu'avec la dose classique de $0^{gr},30$.

Un premier échantillon présentant l'aspect de fines aiguilles, parmi lesquelles on pouvait en distinguer de courtes et de très-longues, fut traité par l'eau bouillante et s'est comporté de la manière suivante :

Une grande partie de la base est entrée en dissolution ; une autre partie s'est transformée au sein de l'eau chaude en une masse résineuse demi-fondue. On a décanté le liquide bouillant de la partie non dissoute à laquelle on a ajouté une nouvelle proportion d'eau à 100 degrés ; il ne s'est plus dissous que fort peu de chose.

Le résidu fort peu soluble, bouilli très-longtemps avec une grande quantité d'eau, a fini néanmoins par entrer complétement en dissolution ; par le refroidissement, il s'est formé dans cette liqueur de grandes et belles houppes composées d'aiguilles longues et nacrées réunies au centre. Une seule de ces houppes occupait la capacité d'un verre à pied de moyenne grandeur ; l'eau mère ne contenait presque plus rien. Ce corps recristallisé s'est présenté sous la même forme : c'était un produit bien défini. Nous l'appellerons *igasurine* (*a*).

La première eau décantée de dessus la base peu soluble (*a*) a déposé très-vite, et à peine le refroidissement avait-il commencé, des aiguilles transparentes non groupées en houppes. On a séparé ces cristaux par filtration. Redissous une seconde fois, ils ont recristallisé avec les mêmes caractères et se sont déposés de nouveau très-vite à 85 degrés. Nous appellerons cette base *igasurine* (*b*).

L'eau mère filtrée a commencé à déposer au bout de quelque temps seulement, vers 45 degrés, de petites houppes aiguillées, blanches, nacrées. Nous appellerons cette base *igasurine* (*c*).

Lorsque ce nouveau dépôt a cessé de se former, on a filtré, et vers 30 degrés il s'en est produit un troisième également sous forme de petites houppes nacrées, mais seulement longtemps après le second, *igasurine* (*d*).

La dernière eau mère n'a plus fourni de cristaux ; mais, traitée par le chlorure de platine acidulé avec de l'acide chlorhydrique, elle a donné un précipité de chloroplatinate d'une nouvelle base, *igasurine* (*e*).

Ces cinq bases ont toutes une saveur amère, forte et persistante ; elles cristallisent en aiguilles transparentes ou nacrées. Leur action sur l'économie animale est presque aussi énergique que celle de la strychnine. L'acide nitrique les colore, à froid, en rouge comme la brucine. Elles sont solubles dans l'eau bouillante à des degrés différents, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Leurs sels cristallisent facilement. Elles se décomposent par la chaleur vers 300 degrés, et fondent avant de se décomposer. Elles contiennent toutes de l'eau de cristallisation complétement éliminable à 100 degrés. Elles ne fondent pas dans leur eau, mais se ramollissent seulement.

Voici les analyses qui m'ont servi à établir leur composition :

Base (*a*).

$0^{gr},3215$ de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,811 d'acide carbonique et 0,201 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone	68,78
Hydrogène	6,94

100 de matière séchée ont donné 7,05 d'azote.

100 de matière non séchée à 130 degrés (séchée à 25 degrés) ont donné 13,2 d'eau.

100 de chloroplatinate séché à 120 degrés ont donné 16,6 de platine.

Ces analyses conduisent à la formule $C^{44} H^{26} Az^2 O^8$ pour la base sèche, $C^{44} H^{26} Az^2 O^8 + 6 Aq$ pour la base hydratée, et $C^{44} H^{26} Az^2 O^8$, $Cl H$, $Cl^2 Pt$ pour le chloroplatinate.

5.

Base (*b*).

0^{gr},2055 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,4295 d'acide carbonique et 0,121 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone.............	56,84
Hydrogène...........	6,54

100 de matière séchée ont donné 7,19 d'azote.

100 parties de base séchée à 25 degrés ont perdu, à 130 degrés, 12,7 d'eau.

100 parties de chloroplatinate ont donné 16,79 de platine.

Ces analyses conduisent à la formule $C^{36}H^{24}Az^{2}O^{14}$ pour la base sèche, $C^{36}H^{24}Az^{2}O^{14} + 6Aq$ pour la base hydratée, $C^{36}H^{24}Az^{2}O^{14}$, $ClHCl^{2}Pt$ pour le chloroplatinate.

Base (*c*).

0^{gr},107 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,255 d'acide carbonique et 0,07 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone.............	64,87
Hydrogène...........	7,2

100 parties ont donné 8,0 d'azote.

100 parties de base séchée à 25 degrés ont perdu, à 130 degrés, 14,06 d'eau.

100 parties de chloroplatinate ont donné 18,2 de platine.

Ces analyses conduisent à la formule $C^{36}H^{24}Az^{2}O^{8}$ pour la base sèche, $C^{36}H^{24}Az^{2}O^{8} + 6Aq$ pour la base hydratée, $C^{36}H^{24}Az^{2}O^{8}$, $ClHCl^{2}Pt$ pour le chloroplatinate.

Base (*d*).

0^{gr},1695 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,325 d'acide carbonique et 0,130 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone................	52,2
Hydrogène.............	8,5

100 parties ont donné 7,3 d'azote.

100 parties de base séchée à 25 degrés ont perdu, à 130 degrés, 11,7 d'eau.

100 parties de chloroplatinate ont donné 16,4 de platine.

Ces analyses conduisent à la formule $C^{34}H^{32}Az^{2}O^{16}$ pour la base sèche, $C^{34}H^{32}Az^{2}O^{16} + 6Aq$ pour la base hydratée, $C^{34}H^{32}Az^{2}O^{16}$, $ClHCl^{2}Pt$ pour le chloroplatinate.

Base (*e*).

La base (*e*), qui est la plus soluble, n'a été analysée qu'à l'état de chloroplatinate, mais ce sel était cristallisé deux fois et bien homogène.

0^{gr},1155 de chloroplatinate séché à 130 degrés ont donné 0,168 d'acide carbonique et 0,053 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone...............	39,7
Hydrogène.............	5,1

100 parties ont donné 18,52 de platine.

Ce qui conduit à la formule $C^{36}H^{26}Az^{2}O^{8}$, $ClHCl^{2}Pt$, et pour la base $C^{36}H^{26}Az^{2}O^{8}$.

Un autre échantillon ne m'a fourni qu'une seule base dont les caractères sont très-rapprochés de ceux de la base (*e*) (même solubilité, seulement cristallisation en aiguilles séparées) ; nous l'appellerons *igasurine* (*f*).

0^{gr},1800 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,444 d'acide carbonique et 0,1295 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone..............	67,22
Hydrogène............	7,99

100 parties ont donné 7,2 d'azote.

100 parties séchées à 25 degrés ont perdu, à 130 degrés, 14,4 d'eau.

Ce qui conduit à la formule $C^{42} H^{30} Az^2 O^8$ pour la base sèche, $C^{42} H^{30} Az^2 O^8 + 6$ ou 8 Aq pour la base hydratée.

La composition de cette base étant intermédiaire entre celle des cinq premières, je n'ai pas jugé nécessaire de déterminer l'équivalent par l'analyse du chloroplatinate.

Enfin, un troisième échantillon m'a fourni trois autres alcaloïdes.

Il a été dissous dans l'eau bouillante à l'état de sulfate. La liqueur encore chaude (75 degrés) a été saturée par l'ammoniaque; il s'est immédiatement séparé une résine fluide, et l'eau mère décantée a laissé déposer d'abord une petite quantité d'aiguilles, puis des houppes soyeuses blanches se redissolvant très-vite et recristallisant également vite.

La base résineuse a pris très-rapidement l'état solide : elle est très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. La solution alcoolique concentrée se prend par l'addition de l'eau en une masse de petites houppes. Elle cristallise de la solution alcoolique en cristaux assez volumineux. Nous appellerons ces trois bases d'après l'ordre dans lequel elles se sont déposées, *igasurines* (*g*), (*h*), (*i*).

Analyses. — Base (*g*).

0gr,212 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,484 d'acide carbonique et 0,129 d'eau.

Soit pour 100:

Carbone.............	62,2
Hydrogène...........	6,75

100 parties ont donné 6,9 d'azote.

100 parties séchées à 25 degrés perdent, à 130 degrés, 11,5 d'eau.

100 parties de chloroplatinate ont donné 15,9 à 16,1 de platine.

Ces analyses conduisent à la formule $C^{42}H^{28}Az^{2}O^{12}$ pour la base sèche, $C^{42}H^{28}Az^{2}O^{12} + 6Aq$ pour l'hydrate, $C^{42}H^{28}Az^{2}O^{12}$, ClH, $Cl^{2}Pt$ pour le chloroplatinate.

Base (*h*).

0^{gr},1585 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,363 d'acide carbonique et 0,095 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone	62,4
Hydrogène	6,6

100 parties séchées à 25 degrés ont perdu, à 130 degrés, 7,5 d'eau.

Ces analyses conduisent à la formule $C^{42}H^{26}Az^{2}O^{12}$ pour la base sèche, et $C^{42}H^{26}Az^{2}O^{12} + 4Aq$ pour la base hydratée.

Bien que l'analyse de cette base soit assez rapprochée de celle de la base (*g*), je l'admets comme distincte, d'abord parce que les résultats s'accordent mieux avec cette formule, en second lieu elle est plus soluble dans l'eau, et enfin elle ne perd à 130 degrés que 4 équivalents d'eau au lieu de 6.

Base (*i*).

0^{gr},1625 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,351 d'acide carbonique et 0,095 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone	58,90
Hydrogène	6,49
Azote pour 100	6,8

Ce qui conduit à la formule $C^{40}H^{26}Az^{2}O^{14}$.

100 parties de matière séchée à 25 degrés perdent, à 130 degrés, 14,56 d'eau correspondant à 8 équivalents.

100 parties de chloroplatinate ont donné 15,7 de platine.

J'ai soumis l'une de ces bases, celle qui a pour formule $C^{42}H^{30}Az^{2}O^{8}$, à l'état de sulfate, à l'action d'une solution de nitrite de potasse, la liqueur a fait effervescence à 100 degrés. J'ai obtenu après la réaction une base analogue, par ses propriétés, aux précédentes. Elle est un peu plus soluble, cristallise en aiguilles transparentes non groupées, mais seulement au bout de douze heures.

Cette base, que nous pouvons appeler oxy-igasurine (f), a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,1878 de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,3835 d'acide carbonique et 0,114 d'eau.

Soit pour 100 :

Carbone.	55,66
Hydrogène.	6,74
Azote pour 100.	6,3

100 parties séchées à 25 degrés ont perdu, à 130 degrés, 13,4 d'eau.

100 parties de chloroplatinate ont donné 14,6 de platine.

Ce qui conduit à la formule $C^{42}H^{30}Az^{2}O^{18}$ pour la base sèche, $C^{42}H^{30}Az^{2}O^{18}+8Aq$ pour l'hydrate, et $C^{42}H^{30}Az^{2}O^{18}$, $ClHCl^{2}Pt$ pour le chloroplatinate.

Il y a donc eu fixation de 10 équivalents d'oxygène. Cet alcaloïde artificiel fond complétement à 100 degrés dans son eau de cristallisation. Cette propriété la distingue très-bien des neuf autres; du reste j'aurais évidemment obtenu des résultats analogues avec chacun d'eux.

Voici le tableau comparatif des neuf bases avec leurs formules :

Strychnine.	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$,
Brucine.	$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}+8Aq$.

Igasurines.

(*a*) $C^{44} H^{26} Az^2 O^8 + 6 Aq$ (très-peu soluble),
(*b*) $C^{36} H^{24} Az^2 O^{14} + 6 Aq$ (peu soluble),
(*c*) $C^{36} H^{24} Az^2 O^8 + 6 Aq$ (assez soluble),
(*d*) $C^{34} H^{32} Az^2 O^{16} + 6 Aq$ (assez soluble),
(*e*) $C^{36} H^{26} Az^2 O^8 + 6 Aq$ (soluble),
(*f*) $C^{42} H^{30} Az^2 O^8 + 6$ ou $8 Aq$? (soluble),
(*g*) $C^{42} H^{28} Az^2 O^{12} + 6 Aq$ (peu soluble),
(*h*) $C^{42} H^{26} Az^2 O^{12} + 4 Aq$ (assez soluble),
(*i*) $C^{40} H^{26} Az^2 O^{14} + 8 Aq$ (soluble),
Oxy-igasurine.... $C^{42} H^{30} Az^2 O^{18}$.

On voit que toutes ces bases représentent la brucine, moins du carbone et plus de l'oxygène ou de l'eau.

On peut les considérer comme des produits de transformations successives les unes des autres sous l'influence oxydante des forces vitales.

Il est probable qu'en poursuivant mes recherches j'en aurais trouvé davantage encore.

Je rappellerai que j'ai déjà démontré ce fait de la multiplicité de corps très-rapprochés par leurs propriétés et de composition différente pour la cinchonine et l'acide carminique.

SUR LES COMBINAISONS DE L'ACIDE TARTRIQUE AVEC LES MATIÈRES SUCRÉES;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

En poursuivant l'étude des combinaisons formées par les matières sucrées, envisagées comme des alcools polyatomiques, j'ai été conduit à produire avec la mannite, la dulcine, le glucose, etc., des composés acides d'une nature toute particulière. Ces composés se distinguent par leur nature acide des combinaisons neutres que j'ai déjà décrites; mais ils présentent entre leurs éléments constitutifs les mêmes rapports généraux. Ils établissent le passage entre les acides viniques, formés par les alcools ordinaires, et un grand nombre d'acides naturels analogues au tanin et susceptibles de se dédoubler avec fixation d'eau et formation simultanée de glucose et d'un acide particulier.

Dans le présent travail, je me bornerai à signaler les combinaisons qui résultent de l'union de l'acide tartrique avec le glucose, le sucre de lait, le sucre de canne, la sorbine, la dulcine, la pinite, la quercite et l'érythroglucine; j'ai déjà décrit un composé analogue formé par la mannite et l'acide tartrique, et je signalerai l'existence d'une combinaison de glucose et d'acide citrique.

L'acide tartrique manifeste dans ces expériences une aptitude singulière à entrer en combinaison avec les matières sucrées, aptitude qu'il retrouve également vis-à-vis un grand nombre d'autres principes organiques : ce genre d'affinité caractérise l'acide tartrique parmi les acides bibasiques, au même titre que l'acide butyrique parmi les acides monobasiques.

Toutes les combinaisons de l'acide tartrique avec les corps sucrés se préparent et se purifient par le même ensemble de procédés.

On mélange intimement des poids égaux d'acide tartrique et de matière sucrée, et on chauffe le tout à 120 degrés pendant un jour ou deux dans un vase ouvert; cela fait, la masse refroidie est broyée avec un peu d'eau et de carbonate de chaux; lorsque la saturation est terminée, on sépare par le filtre l'excès de carbonate de chaux et le tartrate de chaux régénéré. La liqueur renferme le sel calcaire de l'acide complexe, mélangé avec l'excès non combiné de la matière sucrée. On précipite la solution en y ajoutant deux fois son volume d'alcool ordinaire; on décante l'eau mère et on recueille le précipité sur un filtre; on le lave avec de l'alcool étendu de son volume d'eau. Cette seconde série d'opérations sépare le sel calcaire de l'excès de la matière sucrée.

On redissout dans l'eau le sel calcaire, on le précipite une deuxième fois et on le lave avec de l'alcool, et l'on répète pour la troisième fois ces manipulations. On sépare ainsi les dernières traces de tartrate de chaux et de matière sucrée, et on obtient à l'état isolé le sel calcaire de l'acide complexe sous forme d'un précipité blanc, incolore, très-volumineux, d'aspect caséeux et privé en général de structure cristalline appréciable. On le sèche dans le vide à la température ordinaire, ce qui exige une semaine ou deux. Avant de l'analyser, il est nécessaire de compléter sa déshydratation, en le chauffant dans l'étuve à 110 degrés. Quand il a subi ce dernier traitement, il ne se redissout plus dans l'eau qu'avec lenteur et difficulté.

Si dans le cours des opérations qui précèdent, on substitue au carbonate de chaux les carbonates de baryte, de plomb, de magnésie, etc., on obtient les sels de baryte, de plomb, de magnésie correspondants. Leur préparation n'offre d'ordinaire aucune difficulté spéciale. Les sels de magnésie présentent fréquemment un aspect gélatineux au moment de la précipitation : plusieurs deviennent cristallisés pendant la dessiccation dans le vide : ils renferment en

général un excès de base, ce qui s'explique en raison du caractère basique du carbonate de magnésie employé dans leur préparation.

Pour préparer l'acide complexe, il suffit de dissoudre son sel calcaire dans l'eau et de le traiter par une proportion calculée d'acide oxalique.

Si l'on fait bouillir la dissolution aqueuse de cet acide ou de l'un de ses sels, l'acide éprouve une décomposition graduelle, et fixe les éléments de l'eau en régénérant l'acide tartrique et le principe sucré : cette décomposition est singulièrement accélérée par la présence d'un peu d'acide sulfurique.

Les analyses ont été exécutées en brûlant dans un courant régulier d'oxygène le sel calcaire contenu dans une nacelle de platine et dirigeant les gaz de la combustion sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. A la fin de l'expérience, on pèse la nacelle, puis on y fait glisser une goutte d'acide sulfurique, on calcine avec précaution et on pèse la chaux sous forme de sulfate. Cette pesée, comparée à la précédente, indique le poids de l'acide carbonique demeuré uni à la chaux et dont il faut tenir compte. Ce poids doit être toujours déterminé directement sur l'échantillon même que l'on brûle, parce que le rapport entre la chaux et l'acide carbonique des cendres varie extrêmement. Dans mes expériences, le rapport équivalent entre ces deux composés a oscillé entre $\frac{11}{20}$ et $\frac{39}{40}$, c'est-à-dire que la chaux peut retenir la presque totalité de l'acide carbonique équivalent ou bien en perdre la moitié, suivant des conditions dont la variation est presque indépendante de l'opérateur. La magnésie retient fréquemment un peu d'acide carbonique dont on tient compte de la même manière. Les sels de plomb laissent de l'oxyde de plomb mêlé de plomb métallique que l'on pèse par le procédé de Berzelius. On doit les brûler dans une nacelle de porcelaine.

Voici quelles sont les combinaisons que j'ai préparées et

analysées ; les formules que je propose expriment les rapports les plus simples qui soient susceptibles de représenter les nombres des analyses. Bien que l'accord des analyses avec les formules ne soit pas toujours irréprochable, en raison des difficultés toutes spéciales que présentent les purifications, cependant il suffit pour établir que le corps sucré diminué d'une certaine quantité d'eau, de même que l'alcool dans les sulfovinates, remplace, vis-à-vis de l'acide, une portion de la base nécessaire pour saturer cet acide à l'état isolé. Ces formules d'ailleurs rentrent pour la plupart dans les mêmes types généraux que les combinaisons neutres formées entre les acides et la glycérine. D'après cette dernière analogie, il est probable qu'une même matière sucrée peut former, suivant les circonstances, plusieurs combinaisons acides avec l'acide tartrique. Il serait facile de tracer à priori le tableau complet de ces combinaisons ; mais je signalerai seulement celles que j'ai obtenues.

1. *Acide dulcitartrique*, $C^{14}H^{10}O^{15} = C^{6}H^{6}O^{5} + C^{8}H^{6}O^{12} - 2HO$. — L'acide dulcitartrique est formé par l'union de la dulcine avec l'acide tartrique, à équivalents égaux.

Il est monobasique et analogue à l'acide glycéritartrique de Berzelius. De même que les autres composés dulciniques que j'ai analysés, cet acide doit être représenté au moyen, non de la dulcine, $C^{6}H^{7}O^{6}$, mais de la *dulcinane,* $C^{6}H^{6}O^{5} = C^{6}H^{7}O^{6} - HO$, composé isomère avec la mannitane et formé dans des circonstances analogues (1).

Le dulcitartrate de chaux séché à 110 degrés renferme

C.......	31,6
H.......	5,3
CaO.....	9,8

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 306 (1856).

La formule

$$C^{14} H^{9} Ca O^{15}, 4 HO$$

exige

C.......	31,1
H.......	4,8
Ca O. ...	10,4

100 parties de ce sel, desséchées dans le vide à la température ordinaire, perdent à 110 degrés 11,7 d'eau (4 HO).

2. Le sucre de canne et l'acide tartrique, chauffés ensemble à 100 degrés, ont fourni un composé acide :

$$C^{14} H^{10} O^{16} = C^{6} H^{6} O^{6} + O^{8} H^{6} O^{12} - 2 HO.$$

Cet acide est formé par l'union de l'acide tartrique et du sucre à équivalents égaux; il est monobasique et analogue aux acides glycéritartrique et dulcitartrique. D'après son origine et son action sur le tartrate cupropotassique, il me paraît probable qu'il renferme non pas du sucre de canne proprement dit, mais du sucre de canne modifié.

Le sel calcaire de cet acide, séché à 110 degrés, renferme

C.......	34,8
H.	4,4
Ca O. ...	12,7

La formule

$$C^{14} H^{9} Ca O^{16}$$

exige

C.......	34,9
H.......	3,8
Ca O. ...	11,6

Ce sel réduit le tartrate cupropotassique.

3. *Acide glucotartrique*, $C^{22} H^{18} O^{28} = C^{6} H^{5} O^{5} + 2 C^{8} H^{6} O^{12} - 4 HO$. — L'acide glucotartrique est formé par l'union de 2 équivalents d'acide tartrique et de 1 équivalent de glucose ($C^{6} H^{5} O^{5}$ comme dans le glucose stéarique et dans les composés analogues). Cet acide est bibasi-

que. J'ai préparé ses sels de chaux, de magnésie et de plomb.

Le glucotartrate de chaux, séché à 110 degrés, renferme

C.......	33,2
H	4,3
Ca O.....	12,7

La formule

$$C^{22} H^{11} Ca^{2} O^{25}, 2HO$$

exige

C.......	32,9
H.	3,3
Ca O.....	13,9

Ce sel, séché dans l'acide à la température ordinaire, a perdu, à 110 degrés, 14,1 d'eau.

Il réduit le tartrate cupropotassique : la proportion de glucose qu'il renferme, estimée à l'aide de ce réactif, a été trouvée égale à 23 centièmes; cè qui s'accorde avec la formule précédente.

Ce sel ne fermente pas au contact de la levûre de bière; mais si on le traite à 100 degrés par l'acide sulfurique dilué, il se résout en acide tartrique et en glucose fermentescible.

Le glucotartrate de magnésie, séché à 110 degrés, renferme

C.......	30,1
H.......	4,0
Mg O....	17,0

La formule

$$C^{22} H^{11} Mg^{2} O^{25}, 4MgO, 5HO$$

exige

C.......	29,7
H.	3,4
MgO....	18,5

Ce sel, séché dans le vide à la température ordinaire, a perdu, à 110 degrés, 26,4 d'eau.

Il réduit le tartrate cupropotassique.

Le glucotartrate acide de plomb, séché à 110 degrés, renferme

C.......	29,9
H.......	3,6
PbO....	23,1

La formule

$$C^{22}H^{12}PbO^{25}$$

exige

C.....	29,0
H....	2,9
PbO..	24,4

Ce sel, séché dans le vide à la température ordinaire, a perdu, à 110 degrés, 10,9 d'eau.

La composition de ce sel correspond à un sel acide : le sel neutre est insoluble ou le devient durant les premiers traitements. Quant à l'existence d'un sel acide, elle est due à la difficulté de saturer complétement l'acide glucotartrique par le carbonate de plomb; du reste ce sel est peu abondant.

D'après quelques essais, un acide analogue ou identique avec l'acide glucotartrique me paraît se rencontrer dans le raisin vers l'époque de sa maturité. Voici comment j'ai procédé dans sa recherche : j'ai extrait par pression le jus de 4 kilogrammes de raisin noir, j'ai saturé par la craie, filtré, concentré jusqu'à ce que le volume du liquide se trouvât réduit à un $\frac{1}{2}$ litre; à la liqueur filtrée de nouveau, j'ai ajouté 1 litre d'alcool ordinaire, et j'ai recueilli le précipité formé. Je l'ai lavé à l'alcool faible, redissous dans l'eau, précipité par l'alcool, lavé, dissous encore et précipité une dernière fois par l'alcool. J'ai ainsi obtenu en petite quantité un sel calcaire analogue au glucotartrate de chaux, réduisant le tartrate cupropotassique et résoluble sous l'influence de l'acide sulfurique dilué en glucose et en un acide fixe, soluble dans l'eau, précipitable par l'acétate de plomb et présentant la plupart des caractères de l'acide tartrique;

mais je n'ai point réussi à le faire cristalliser, probablement en raison de quelque mélange de principes étrangers.

4. *Acide glucocitrique.* — Cet acide se prépare comme les précédents, mais au moyen du glucose et de l'acide citrique. J'ai obtenu ses sels de chaux et de magnésie; ils réduisent le tartrate cupropotassique.

D'après l'analyse du sel calcaire et le dosage (à l'aide du tartrate cupropotassique) du glucose contenu dans ce sel, on pourrait le représenter par la formule

$$C^{42}H^{20}Ca^{8}O^{46},\ 2HO,$$

correspondant à un acide

$$C^{42}H^{28}O^{46} = 3C^{12}H^{8}O^{14} + C^{6}H^{6}O^{6} - 2HO,$$

dans laquelle 1 équivalent de glucose, composé triatomique, s'unirait à 3 équivalents d'acide citrique, en remplaçant un seul équivalent de base. Cette formule ne s'écarte pas des analogies; toutefois je n'ose la proposer avec une entière confiance, parce que la solubilité sensible du citrate de châux dans l'eau jette quelque incertitude sur la purification du sel précédent.

Il serait possible que la formation du glucotartrate de magnésie ou d'un sel analogue intervînt dans les limonades purgatives dites au citrate de magnésie.

5. *Glucose et acide phosphorique.* — En chauffant de l'acide phosphorique sirupeux et du glucose à 140 degrés, j'ai obtenu, par les méthodes de purification décrites dans ce Mémoire, un sel calcaire qui paraît renfermer à la fois de l'acide phosphorique et du glucose. Malheureusement il était trop peu abondant pour être analysé.

6. *Salicine et acide tartrique.* — En faisant réagir ces deux corps à 120 degrés, j'ai obtenu un acide particulier, analogue aux précédents. Le sel calcaire de cet acide réduit le tartrate cupropotassique et est colorable à froid par l'acide sulfurique; traité par cet acide et par le bichromate

de potasse, il dégage de l'aldéhyde salicylique. Est-ce une combinaison d'acide tartrique et de la salicine ou un mélange des combinaisons du même acide avec les éléments de cette même salicine dédoublée en saligénine et en glucose? C'est ce que je n'ai pas réussi à éclaircir; aussi je crois inutile de donner ici les analyses du sel calcaire précédent.

7. L'*acide sorbitartrique* est formé par l'union de la sorbine et de l'acide tartrique à 100 degrés.

Le sel calcaire, trop peu abondant, n'a pas été analysé; il réduisait le tartrate cupropotassique, de même que la sorbine.

8. *Acide lactotartrique.* — Deux combinaisons différentes ont été obtenues par l'union du sucre de lait et de l'acide tartrique, dans des préparations faites dans des circonstances un peu différentes, quoique je ne puisse les distinguer ici avec une certitude suffisante. Il est probable que ces acides renferment non du sucre de lait proprement dit, mais du sucre de lait modifié ou glucose lactique.

L'un des acides lactotartriques, $C^{22}H^{16}O^{28}$ $C^6H^6O^6 + 2C^8H^6O^{12} - 2HO$, est formé par l'union de 1 équivalent de sucre (renfermant C^6) et de 2 équivalents d'acide tartrique; il est tribasique et rentre dans le même type que les acides quercitartrique et érythroglucitartrique.

Son sel calcaire, séché à 110 degrés, renfermait

C.	27,3
H.	5,2
CaO...	17,2

La formule

$$C^{22}H^{18}Ca^3O^{28}, 4HO$$

exige

C.	27,3
H.	4,7
CaO ..	17,2

100 parties de ce sel desséché dans l'acide, à la température ordinaire, ont perdu à 110 degrés 19,2 d'eau.

L'autre acide lactotartrique, $C^{34}H^{26}O^{38} = 3C^6H^6O^6 + 2C^8H^6O^{12} - 4HO$, est formé par l'union de 2 équivalents de sucre (renfermant C^6) et de 2 équivalents d'acide tartrique ; il est bibasique.

Son sel calcaire, séché à 110 degrés, renferme

C.....	34,1
H.....	4,5
Ca O...	9,2

La formule

$$C^{34}H^{24}Ca^2O^{38}, 2HO$$

exige

C.......	34,6
H.......	4,4
Ca O.....	9,5

Ce sel réduit le tartrate cupropotassique ; traité par l'acide nitrique, il fournit une grande quantité d'acide mucique : ces deux propriétés sont dues au sucre de lait dont il dérive.

9. *Acide quercitartrique*, $C^{22}H^{16}O^{27} = C^6H^6O^5 + 2C^8H^6O^{12} - 2HO$. — L'acide quercitartrique est formé par l'union de 1 équivalent de quercite avec 2 équivalents d'acide tartrique ; il est tribasique.

Le quercitartrate de chaux, séché à 110 degrés, renferme

C.......	31,0
H.......	3,9
Ca O.....	17,8

La formule

$$C^{22}H^{15}Ca^3O^{27}, 2HO$$

exigerait

C.......	30,0
H.	3,6
Ca O. ...	19,0

6.

100 parties de ce sel séché dans le vide, à la température ordinaire, ont perdu à 110 degrés 16,1 d'eau.

10. *Acide érythroglucitartrique*,

$$C^{44}H^{35}O^{56} = C^{12}H^{15}O^{12} + 4C^{8}H^{6}O^{12} - 4HO,$$

$$C^{22}H^{17\frac{1}{2}}O^{28} = C^{6}H^{7\frac{1}{2}}O^{6} + 2C^{8}H^{6}O^{12} - 2HO.$$

L'acide érythroglucitartrique est formé par l'union de 1 équivalent d'érythroglucine (renfermant C^{12}) avec 4 équivalents d'acide tartrique.

L'érythroglucitartrate de chaux, séché à 110 degrés, renferme

C.......	30,7
H.......	4,2
Ca O. ...	17,5

La formule

$$C^{44}H^{29}Ca^{6}O^{56}, 4HO \quad \text{ou} \quad C^{22}H^{14\frac{1}{2}}Ca^{3}O^{28}, 2HO$$

exige

C.......	30,0
H.......	3,7
Ca O. ...	18,9

100 parties de ce sel séché dans le vide, à la température ordinaire, ont perdu à 110 degrés 16,8 d'eau.

Ce sel est analogue au précédent, car il présente les mêmes relations : 1° entre le carbone de l'acide tartrique et le carbone du corps sucré, 12:32 ou 6:16; 2° entre le carbone de l'acide complexe et la chaux du sel calcaire, 44:6 ou 22:3; 3° entre la chaux du sel calcaire et l'eau que l'on peut regarder comme éliminée dans la formation de l'acide, bien qu'elle soit encore retenue à 110 degrés, 6:4 ou 3:2; 4° la quantité d'eau retenue dans le vide est sensiblement la même; aussi les deux sels calcaires jouissent-ils d'une composition presque identique.

11. *Acide pinitartrique*, $C^{30}H^{18}O^{35} = C^{6}H^{6}O^{5} + 3C^{8}H^{6}O^{12} - 6HO$. — L'acide pinitartrique est formé par l'union de

1 équivalent de pinite avec 3 équivalents d'acide tartrique; il est tribasique, analogue et même isomère avec l'acide mannitartrique que j'ai déjà décrit.

Le pinitartrate de chaux, séché à 110 degrés, renferme

C.......	29,6
H.......	3,6
Ca O.....	15,8

La formule la plus simple qui s'approche de ces nombres est la suivante :

$$C^{30} H^{15} Ca^{3} O^{35}, 6 HO;$$

elle exige

C	30,6
H.	3,6
Ca O....	14,3

100 parties de ce sel séché dans le vide, à la température ordinaire, ont perdu à 110 degrés 16,7 d'eau.

D'après les faits qui précèdent, les combinaisons obtenues avec l'acide tartrique et les matières sucrées se rattachent à quatre types distincts, dont trois sont formés dans les mêmes rapports généraux que les composés neutres produits par l'union de la glycérine avec les acides.

A la monacétine, par exemple, formée par l'union de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de glycérine,

$$C^{4} H^{4} O^{4} + C^{6} H^{8} O^{6} - 2 HO,$$

correspondent les acides glycéritartrique,

$$C^{8} H^{6} O^{12} + C^{6} H^{8} O^{6} - 2 HO,$$

dulcitartrique,

$$C^{8} H^{6} O^{12} + C^{6} H^{6} O^{5} - 2 HO,$$

et le composé formé par le sucre de canne modifié,

$$C^{8} H^{6} O^{12} + C^{6} H^{6} O^{6} - 2 HO.$$

Seulement l'acide acétique, monobasique, produit une

combinaison neutre avec élimination de 2 équivalents d'eau; tandis que l'acide tartrique, bibasique, forme des composés acides et monobasiques. Ces composés sont analogues aux sulfovinates; toutes les combinaisons que l'acide tartrique forme avec l'alcool ordinaire et les autres alcools monoatomiques rentrent dans cette catégorie.

A la diacétine, formée par l'union de 2 équivalents d'acide acétique et de 1 équivalent de glycérine,

$$2C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 4HO,$$

correspondent les acides glucotartrique,

$$2C^8H^6O^{12} + C^6H^6O^6 - 4HO, \text{ bibasique,}$$

quercitartrique,

$$2C^8H^6O^{12} + C^6H^6O^5 - 2HO, \text{ tribasique,}$$

érythroglucitartrique,

$$2C^8H^6O^{12} + \tfrac{1}{2}(C^{12}H^{15}O^{12}) - 2HO, \text{ tribasique,}$$

et l'un des acides lactotartriques,

$$2C^8H^6O^{12} + C^6H^6O^6 - 2HO, \text{ tribasique.}$$

Seulement l'acide acétique, monobasique, produit une combinaison neutre avec élimination de 4 équivalents d'eau; tandis que l'acide tartrique, bibasique, forme des composés acides, bibasiques ou tribasiques, selon les proportions d'eau éliminées.

A la triacétine, formée par l'union de 2 équivalents d'acide acétique et de 1 équivalent de glycérine,

$$3C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO,$$

correspondent les acides,

Mannitartrique...... $3C^8H^6O^{12} + C^6H^6O^6 - 6HO$
Pinitartrique........ $3C^8H^6O^{12} + C^6H^6O^5 - 6HO.$

Seulement l'acide acétique, monobasique, produit un

composé neutre avec élimination de 6 équivalents d'eau ; tandis que l'acide tartrique, bibasique, forme des composés acides de nature tribasique.

NOTE RELATIVE A L'ACTION D'UNE DISSOLUTION ALCOOLIQUE DE POTASSE SUR DIVERS COMPOSÉS CHLORÉS;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

L'action d'une dissolution alcoolique de potasse sur les composés chlorés a été jusqu'à ces derniers temps assimilée en principe à l'action d'une dissolution aqueuse de potasse ; et les avantages que présente l'emploi du premier liquide ont été attribués uniquement au contact simultané de la potasse et du composé chloré au sein d'une même menstrue : dans ces conditions favorables, le composé chloré peut perdre plus aisément tout ou partie de son chlore sous forme de chlore :

$$C^4H^4Cl^2 + KO = C^4H^3Cl + KCl + HO,$$

ou même l'échanger contre de l'oxygène :

$$C^2HCl^3 + 4KO = C^2HO^3, KO + 4KCl;$$

mais l'alcool ne semble pas intervenir.

Il n'en est pas toujours ainsi, et dans un grand nombre de circonstances, on peut reconnaître que l'alcool lui-même entre en réaction : tantôt il se combine à l'état naissant, tantôt il éprouve une décomposition complète.

J'ai établi ce rôle de l'alcool en montrant que la transformation de l'éther bromhydrique en éther ordinaire, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, n'est pas dû à un simple échange de brome contre l'oxygène : $C^4H^5Br + KO = C^4H^5O + KBr$, mais à l'intervention chimique de l'alcool. En effet, le poids d'éther ordinaire

formé est double de la proportion indiquée par l'équation précédente; et si l'on remplace l'alcool par la glycérine ou par la mannite, on obtient des combinaisons éthyliques particulières (1).

En étudiant l'action d'une dissolution alcoolique de potasse sur divers composés perchlorurés, j'ai observé quelques phénomènes, dans lesquels l'intervention de l'alcool se manifeste d'une manière encore plus tranchée, car ce corps chauffé à 100 degrés avec de la potasse et les composés perchlorurés fournit du gaz oléfiant.

Ainsi, par exemple, si l'on chauffe à 100 degrés pendant une semaine, dans des tubes fermés à la lampe, un mélange de potasse, d'alcool et de perchlorure de carbone, C^2Cl^4, ou de chloroforme, C^2HCl^3, on obtient une certaine proportion de gaz oléfiant pur.

Le dernier fait s'accorde avec une expérience de M. Hermann d'après laquelle le bromoforme, décomposé par une dissolution alcoolique de potasse, a fourni un mélange de gaz oléfiant et d'oxyde de carbone (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, XCV, page 211; 1855) : seulement dans les conditions où je me trouvais je n'ai pu observer la formation de l'oxyde de carbone, parce que sous l'influence du temps ce gaz est absorbé à 100 degrés et changé en formiate par une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse. La présence de l'alcool accélère cette transformation.

La décomposition de l'alcool sous l'influence de la potasse et du composé chloré à une température aussi basse que 100 degrés et la production du gaz oléfiant dans ces conditions sont extrêmement curieuses. Elles ne sont pas dues à l'action directe de la potasse sur l'alcool, car ces deux corps peuvent être chauffés ensemble, même à 200 degrés, pendant plusieurs heures sans éprouver d'action réciproque. On pourait peut-être rattacher cette production de gaz olé-

(1) *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXVI, page 25 (1854).

fiant au défaut de stabilité de certaines combinaisons doubles et analogues à la diéthyline et à l'éthylmannite, lesquelles tendraient à se former entre l'alcool et les produits oxygénés dérivés du corps perchloruré; mais je ne vois pas comment cette explication s'appliquerait aux faits suivants.

Si l'on chauffe à 100 degrés pendant une semaine, dans des tubes scellés, une solution alcoolique de potasse avec du sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, ou avec du protochlorure, C^4Cl^4, il se forme un mélange de gaz oléfiant, C^4H^4, et d'hydrogène.

La production de ces deux gaz, celle du dernier surtout, atteste le jeu de décompositions plus profondes et plus compliquées qu'on n'eût été porté à le croire, dans la réaction à 100 degrés d'un corps chloré sur une solution alcoolique de potasse. Ces décompositions profondes sont encore attestées par d'autres phénomènes.

En effet, dans ces conditions non-seulement le chlorure de carbone, C^2Cl^4, produit de l'acide carbonique, C^2O^4; le chloroforme, C^2HCl^3, de l'acide formique, C^2HO^3,HO; le sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, de l'acide oxalique, $C^4O^6, 2HO$, c'est-à-dire les produits simples et stables de la substitution du chlore par l'oxygène; mais en même temps prennent naissance divers liquides et surtout des substances insolubles, de nature humoïde, analogues à celles qui se forment dans la réaction des alcalis sur le glucose (1). Ces matières paraissent résulter de l'action à l'état naissant exercée par l'alcali sur les principes très-oxygénés et analogues à la glycérine et aux matières sucrées, lesquels tendent à se former, en vertu de cette même substitution de chlore par l'oxygène.

(1) Épuisée par l'eau et par l'acide chlorhydrique dilué, puis séchée dans le vide, la matière fournie par le perchlorure de carbone, C^2Cl^4, renfermait : C... 52,2; H... 4,8; Cl... 12,2; Cendres... 6,8. Celle fournie par le sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, renfermait C.. 38,5; H.. 5,5; Cl.. 4,0; Cendres... 21,7.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le Siliciure de manganèse; par M. Wohler (1).

Un mélange d'environ parties égales de fluorure de manganèse, de silicate de potasse, de cryolithe et de sodium, fortement tassé dans un creuset de terre bien sec, et couvert d'une couche de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, a été chauffé dans un bon fourneau à vent. Après que la réduction se fut opérée, on a augmenté le feu. On a obtenu ainsi un culot unique, bien fondu, très-dur, cassant et offrant une texture feuilletée. On n'y a pas remarqué la présence du silicium libre.

Ce produit est une combinaison de silicium et de manganèse. Il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique. Chaque fragment qu'on y jette se recouvre d'une couche grisâtre d'oxyde de silicium qui empêche l'action ultérieure de l'acide. Cet oxyde est bien plus dense que celui qu'on peut obtenir avec un manganèse pauvre en silicium ou avec du chlorure de silicium. L'examen microscopique a montré qu'il était amorphe.

L'hydrogène qui se dégage lorsqu'on dissout le siliciure de manganèse dans l'acide chlorhydrique, renferme de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CVI (nouvelle série, t. XXV), page 54.

l'hydrogène silicié. On peut s'en convaincre aisément en faisant passer cet hydrogène à travers un tube chauffé au rouge en un point. Au bout de dix minutes déjà il s'est formé un dépôt miroitant de silicium amorphe.

L'acide fluorhydrique dissout complétement le siliciure de manganèse, avec dégagement d'un hydrogène très-fétide.

Cette combinaison renferme 11,7 pour 100 de silicium.

Un autre échantillon, préparé par la calcination d'un mélange d'un chlorure double de sodium et de manganèse, de spath fluor, de silicate de potasse et de sodium, renfermait 13 pour 100 de silicium. Cette composition s'accorde assez bien avec la formule

$$Mn^5 Si.$$

Dans un troisième essai, on a opéré sur un mélange de chlorure de manganèse fondu, de fluorure de calcium, de fluosilicate de potasse et de sodium. Le culot obtenu était presque blanc d'argent et très-cassant. Sa cassure était conchoïde et très-brillante, propriétés qu'il devait peut-être à cette circonstance, qu'on ne l'avait pas fait refroidir lentement. Il renfermait seulement 6,48 pour 100 de silicium.

Enfin, dans un dernier essai, on a fondu un mélange de chlorure de manganèse, de sodium, de sable fin et de cryolithe, les deux dernières substances dans le rapport de 22 : 26. Le culot obtenu, légèrement jaunâtre, montrait des indices de texture cristalline et renfermait 11,37 pour 100 de silicium.

Méthodes pour distinguer et pour séparer l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain; par M. R. Bunsen (1).

Déterminations qualitatives. — Les trois degrés d'oxydation de l'antimoine peuvent être distingués les uns des

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CVI, page 1 (nouvelle série, tome XXX), avril 1858.

autres à l'aide de l'acide iodhydrique et du nitrate d'argent ammoniacal.

Les acides antimonique et antimonieux (Sb^2O^8, antimoniate d'antimoine) se dissolvent à une douce chaleur dans l'acide chlorhydrique additionné d'iodure de potassium, en formant une solution brune. De l'iode se sépare et reste dissous dans l'excès d'iodure de potassium. Le periodure correspondant à l'acide antimonique n'existe pas.

Dans les mêmes circonstances l'oxyde d'antimoine se dissout en formant une solution jaune et sans séparer de l'iode.

Il est bien entendu que l'acide chlorhydrique dont on se sert dans ces essais doit être exempt de chlore, et l'iodure de potassium exempt d'iodate.

Pour distinguer l'acide antimonieux de l'acide antimonique, on peut employer le nitrate d'argent ammoniacal. L'oxyde d'argent est réduit dans ce sel par l'oxyde d'antimoine libre ou par celui qui est combiné à l'acide antimonique dans l'acide antimonieux (Sb^2O^8). Qu'on délaye dans l'eau la matière blanche que l'on veut examiner, qu'on en dépose une goutte sur une soucoupe de porcelaine et qu'on la dessèche, la tache blanche noircira aussitôt qu'on l'aura humectée avec le sel d'argent et chauffée légèrement. Cette réaction peut servir aussi à distinguer les taches antimoniales des taches arsenicales. Une tache antimoniale légèrement humectée par l'acide nitrique d'une densité de 1,42 disparaît lorsque l'on chauffe légèrement. Si, sans faire bouillir l'acide, on le fait évaporer en soufflant fortement sur l'endroit humecté, le résidu que l'on obtient est formé en majeure partie par de l'oxyde d'antimoine que l'on peut reconnaître comme on vient de l'indiquer.

Séparations quantitatives. — On dose l'antimoine à l'état d'acide antimonieux. Calciné à l'air, cet acide n'est ni volatil ni décomposable.

L'antimoine est presque toujours séparé, dans les analyses, à l'état de sulfure auquel vient se mêler souvent un

excès de soufre. Il s'agit de transformer ce sulfure en acide antimonieux. Deux méthodes peuvent être employées pour cela. La première consiste à traiter le sulfure par l'acide nitrique fumant. Pour que la réaction ne soit pas trop vive, il est bon d'humecter d'abord le sulfure avec quatre ou cinq gouttes d'acide moins concentré; on ajoute ensuite l'acide fumant dans la proportion de 8 à 10 parties pour 1 partie de sulfure, et on chauffe doucement dans un creuset de platine. Le soufre se sépare d'abord sous forme pulvérulente et s'oxyde ensuite avec la plus grande facilité. La masse blanche qui reste dans le creuset est formée par de l'acide antimonique et de l'acide sulfurique. Par la calcination, elle se transforme sans perte en acide antimonieux. Il faut éviter de se servir, pour faire cette oxydation, d'acide nitrique ordinaire d'une densité de 1,42. Avec cet acide, on formerait de l'oxyde d'antimoine qu'il serait difficile de convertir complétement en acide antimonique; en outre, on court le risque de perdre une petite quantité de sulfate d'antimoine qui peut se volatiliser; enfin le point d'ébullition de l'acide nitrique ordinaire étant situé de près de 10 degrés au-dessous du point de fusion du soufre, celui-ci en fondant forme des globules qui peuvent emprisonner du sulfure et qui résistent d'ailleurs longtemps à l'action de l'acide.

Lorsqu'un grand excès de soufre est mêlé au sulfure d'antimoine, il est convenable de l'enlever à l'aide du sulfure de carbone, ainsi qu'on l'indiquera plus loin.

Une seconde méthode de convertir le sulfure d'antimoine en acide antimonieux consiste à le calciner avec un grand excès d'oxyde de mercure. Pour éviter une réaction trop vive, on emploie un poids d'oxyde de mercure de trente à cinquante fois plus considérable que celui du sulfure. Cette opération peut se faire dans un creuset de porcelaine; mais comme l'excès d'oxyde ne s'y volatilise que

très-lentement, il est préférable de se servir, pour cette calcination, d'un creuset de platine revêtu d'une couche d'oxyde de mercure. On dépose le mélange dans cette espèce de brasque qui empêche le contact immédiat du sulfure avec le platine. Après la calcination, il reste dans le creuset de l'acide antimonieux sous la forme d'une poudre blanche et ténue, nullement adhérente aux parois.

L'oxyde de mercure le plus pur que l'on puisse préparer laisse toujours, après la calcination, un léger résidu dont il faut tenir compte dans les analyses, en défalquant son poids de celui de l'acide antimonieux trouvé. Pour cela, il suffit de déterminer une fois pour toutes la proportion du résidu que laisse un poids donné de l'oxyde de mercure que l'on emploie; cette proportion ne dépasse généralement pas quelques millièmes.

Lorsque le sulfure d'antimoine renferme du soufre libre, ce dernier a besoin d'être éliminé; il déterminerait une déflagration. On l'enlève en lavant le sulfure d'antimoine, bien desséché sur un filtre, avec du sulfure de carbone.

Pour séparer l'arsenic de l'antimoine, on peut mettre à profit la réaction du bisulfite de potasse sur les sulfures de ces métaux.

Lorsqu'on fait digérer du sulfure d'arsenic récemment précipité, avec de l'acide sulfureux et avec du bisulfite de potasse, il se dissout. En chauffant, on voit la liqueur se troubler; du soufre se précipite et se redissout par une ébullition prolongée. Lorsque tout l'acide sulfureux a été chassé, la liqueur renferme de l'arsenic et du dithionate de potasse. L'équation suivante représente cette réaction,

$$2AsS^3 + 8(KO, 2SO^2) = 2KO, AsO^3 + 6(KO, S^2O^2) + S^3 + 7SO^2.$$

Le sulfure d'antimoine et le sulfure d'étain ne possèdent pas cette propriété; on peut les séparer du sulfure d'arsenic de la manière la plus facile, en précipitant la solution des trois sulfures dans le sulfure de potassium, à l'aide d'un

grand excès d'acide sulfureux en solution, et en faisant digérer pendant quelque temps la liqueur au bain-marie, jusqu'à ce que les deux tiers environ de l'eau et la totalité de l'acide sulfureux soient chassés. Le sulfure d'antimoine ou d'étain qui reste est exempt d'arsenic, tandis que la liqueur filtrée renferme ce corps à l'état d'arsénite de potasse. L'hydrogène sulfuré précipite l'arsenic de cette liqueur à l'état de sulfure.

Il est bon de faire remarquer que lorsqu'on lave du sulfure d'étain dans de l'eau pure, la liqueur filtrée passe trouble. Pour éviter cet inconvénient, il convient de laver le précipité avec une solution saturée de sel marin qu'on déplace finalement avec une solution d'acétate d'ammoniaque.

Sur l'oxydation de la Glycérine par l'acide nitrique;
par M. Socoloff. (1).

Nous avons donné dans le cahier de Juillet des *Annales de Chimie et de Physique* un extrait du Mémoire de M. Debus sur l'acide glycérique, produit de l'oxydation de la glycérine par l'acide nitrique.

M. Socoloff, qui paraissait ignorer que M. Debus avait annoncé la découverte de l'acide glycérique dès l'été de 1857 (*Philosophical Magazine*, 4e série, tome XIII, page 537), est arrivé de son côté à des résultats identiques à ceux que nous avons déjà communiqués sur ce sujet.

La science ne peut que gagner à cette communauté d'efforts; car lorsque des travaux, conçus et entrepris presque simultanément, conduisent à des résultats identiques, on peut accepter ces résultats avec une confiance d'autant plus grande, qu'ils ont reçu dès l'origine un contrôle que d'autres attendent pendant des années.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVI, p. 95 (nouvelle série, tome XXX), avril 1858.

Nous extrayons du Mémoire de M. Socoloff les considérations suivantes par lesquelles il termine son travail.

La composition de l'acide glycérique libre est exprimée par la formule

$$C^3 H^6 O^4 \ (1).$$

Il est donc à la glycérique ce que l'acide acétique est à l'alcool, ce que l'acide lactique est au propylglycol. Le tableau suivant montre ces relations :

L'éthylalcool, $C^2 H^6 O$, donne de l'acide acétique, $C^2 H^4 O^2$,

L'éthylglycol, $C^2 H^6 O^2$, donne de l'acide glycolique, $C^2 H^4 O^3$,

L'éthylglycérine, $C^2 H^6 O^3$, donnera un acide, $C^2 H^4 O^4$,

Le propylalcool, $C^3 H^8 O$, donne de l'acide propionique, $C^3 H^6 O^2$,

Le propylglycol, $C^3 H^8 O^2$, donne de l'acide lactique, $C^3 H^6 O^3$,

La propylglycérine, $C^3 H^8 O^3$, donne de l'acide glycérique, $C^3 H^6 O^4$.

Il est à remarquer que l'acide glycérique et ses sels ne diffèrent que fort peu, dans leur composition centésimale, des acides saccharique, mucique et de leurs sels neutres, quoique par leurs propriétés ils s'en éloignent beaucoup.

L'acide glycérique est probablement identique avec un acide que Doebereiner a obtenu jadis en oxydant la glycérine avec du noir de platine. Il avait attribué à cet acide la composition $C^6 H^4 O^6$ (notation ordinaire).

Quoique l'acide glycérique ne forme qu'une série de sels renfermant un seul équivalent de métal, il doit pourtant se comporter, dans certaines circonstances, comme un acide tribasique ; car dérivant d'un alcool triatomique, il doit renfermer trois équivalents d'hydrogène capables d'être séparés et remplacés sans que le corps passe dans une autre série.

(1) $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$.

Sur l'oxydation de la Leucine et de l'Acide valérianique par le permanganate de potasse; par M. C. Neubauer (1).

On sait par les travaux de MM. Frerichs, Virchow et Staedeler, que la leucine est un corps très-répandu dans l'organisme. Dans certains états pathologiques, dans le typhus, dans les affections de la moelle épinière, etc., on la trouve en abondance dans l'urine, en même temps que la tyrosine. Chose remarquable, ces urines, riches en leucine et en tyrosine, ne renferment pas d'urée, mais bien cette matière brune, extractive, qui prend naissance dans la préparation de la leucine et de la tyrosine, au moyen des matières albuminoïdes.

Ces faits ont suggéré à l'auteur la pensée que la formation de la leucine précède peut-être celle de l'urée dans l'organisme. Par une oxydation plus complète, l'urée prendrait ainsi naissance aux dépens des éléments de la leucine.

Pour vérifier ce point de vue par l'expérience, on a soumis la leucine, dissoute dans l'eau rendue alcaline par quelques gouttes de potasse, à l'action d'une solution de permanganate; elle s'est oxydée avec formation d'ammoniaque, d'acide oxalique et d'acide valérique. Il ne s'est point formé d'urée.

L'acide valérique lui-même, lorsqu'on le traite par le permanganate après l'avoir saturé par la potasse, s'oxyde énergiquement en formant de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et de l'acide butyrique.

On a isolé aussi, parmi les produits de cette réaction, une petite quantité d'un acide gras, solide, fusible, volatil, qui était probablement de l'acide angélique. On sait que cet acide ne diffère de l'acide valérique que par deux équivalents d'hydrogène qu'il renferme en moins.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CVI, p. 59 (nouvelle série, tome XXX), avril 1858.

Formation de la Vivianite dans l'économie; par M. Hugo Schiff (1).

M. Schlossberger a trouvé de la vivianite (phosphate de fer) dans l'estomac d'une autruche qui avait avalé plusieurs clous. A cette occasion, il a fait remarquer que la matière bleue qui colore quelquefois le pus de certaines plaies pourrait être due à la formation de la vivianite. Cette prévision s'est réalisée.

M. Schiff a pu examiner une petite quantité de cette matière qui avait été séparée, par le lavage, du pus bleu d'ulcères cancéreux. Comme elle est plus dense que l'eau, on a pu la débarrasser par la lévigation des matières étrangères qui l'accompagnent. C'est une substance minérale dans laquelle il a été facile de constater la présence de l'acide phosphorique et celle de l'oxyde de fer.

Action de l'Acide sulfureux sur le zincométhyle; par M. J.-T. Hobson (2).

Dans un travail antérieur (3), M. Hobson a établi que, dans la réaction du gaz sulfureux sur le zinc-éthyle, il se forme le sel de zinc d'un acide particulier qu'il a nommé éthylotrithionique. Depuis il a trouvé que le zincométhyle préparé d'après la méthode de Frankland (4) absorbe le gaz sulfureux avec avidité et avec dégagement de chaleur, et qu'il se forme dans cette circonstance un sel de zinc pulvérulent, très-soluble dans l'eau et renfermant

$$C^2H^3ZnS^2O^4 = ZnO, S^2(C^2H^3)O^3.$$

L'acide de ce sel peut être envisagé comme de l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVI, page 108 (nouvelle série, tome XXX), avril 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVI, page 287 (nouvelle série, tome XXX), juin 1858.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 216.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIX, page 229.

sulfureux S^2O^4, dont 1 équivalent d'oxygène a été remplacé par 1 équivalent de méthyle. On peut le nommer *méthylodithionique*.

Le méthylodithionate de baryte, préparé par l'action de la baryte sur le sel de zinc précédent, est un sel neutre, incolore, cristallin, insoluble dans l'éther et dans l'alcool, soluble dans l'eau, et qui supporte une température de 170 degrés sans se décomposer. Séché à 100 degrés, il renferme

$$BaO,\ S^2(C^2H^3)O^3.$$

Le méthylodithionate de magnésie forme de petits cristaux incolores qui renferment, après dessiccation à 100 degrés,

$$MgO,\ S^2(C^2H^3)O^3 + HO.$$

L'acide méthylodithionique, isolé du sel de baryte, est un liquide acide qui se décompose facilement avec dépôt de soufre.

Sur les combinaisons organiques renfermant de l'arsenic; par M. A. Baeyer (1).

L'action du perchlorure de phosphore sur les acides organiques a été si féconde en résultats instructifs, que j'ai cru devoir étudier la manière dont ce réactif se comporte avec l'acide cacodylique. Il se forme dans cette circonstance du chloroxyde de phosphore et du trichlorure de cacodyle,

$$2\,PhCl^5 + \underbrace{AsMe^2O^4H\ (2)}_{\text{Acide cacodylique.}} = \underbrace{AsMe^2Cl^3}_{\text{Trichlorure de cacodyle.}} + 2\,PhCl^3O^2 + HCl.$$

Le trichlorure de cacodyle, qu'on peut aussi obtenir par

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 205 (nouvelle série, tome XXIX), mars 1858.

(2) $As(C^2H^3)^2O^3$, HO.



l'action du chlore sur le chlorure de cacodyle et qui cristallise très-facilement, est une des combinaisons les plus instables de la chimie. Enfermé dans des tubes bouchés et exposé à la température moyenne de l'été, il se décompose souvent du jour au lendemain, et immédiatement lorsqu'on le chauffe à 40 ou 50 degrés, en chlorure de méthyle, en bichlorure d'arsémonométhyle,

$$As\,Me^2\,Cl^3 = As\,Me\,Cl^2 + Me\,Cl.$$

Je reviendrai plus loin sur cette réaction intéressante. La formation du trichlorure de cacodyle dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide cacodylique semble indiquer que cet acide possède une constitution exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{As}\,Me^2\\ H\end{matrix}\right\} O^4.$$

Le radical As Me y remplace H^3 dans $\left\{\begin{matrix}H^3\\ H\end{matrix}\right\} O^4$.

Cette opinion sur la constitution de l'acide cacodylique trouve un appui solide dans l'existence d'un composé cacodylique renfermant à la fois du chlore et de l'oxygène, et que M. Bunsen a nommé perchlorure de cacodyle basique. Ce composé, qui se forme lorsqu'on dissout l'acide cacodylique dans l'acide chlorhydrique concentré, appartient à un type mixte d'eau et d'acide chlorhydrique, et marque le passage de l'acide cacodylique au perchlorure de cacodyle, comme la monochlorhydrine et la dichlorhydrine marquent le passage entre la glycérine et la trichlorhydrine,

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{'''}{As}\,Me^2\\ H^2\end{matrix}\right\} & \begin{matrix}O^4\\ Cl\end{matrix}\end{matrix}\right\}. \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C^6}\,H^5\\ H^2\end{matrix}\right\} & \begin{matrix}O^4\\ Cl\end{matrix}\end{matrix}\right\}\ (1).$$

Perchlorure de cacodyle basique. Monochlorhydrine.

Lorsqu'on fait réagir pendant longtemps le gaz chlorhy-

(1) Cette comparaison ne me paraît pas tout à fait exacte. En effet, que l'on remplace, dans la monochlorhydrine, le chlore par HO^2, on obtient de



drique sur l'acide cacodylique, il se liquéfie, et des gouttes oléagineuses se forment en même temps qu'il se dégage du chlorure de méthyle. Le corps oléagineux formé est du chlorure d'arsémonométhyle,

$$\underbrace{As\,Me^2\,O^4\,H}_{\text{Acide cacodylique.}} + 3\,H\,Cl = \underbrace{As\,Me\,Cl^2}_{\text{Chlorure d'arsémonométhyle.}} + 2\,H^2\,O^2 + Me\,Cl.$$

Ce chlorure forme le point de départ d'une série de combinaisons organiques renfermant 1 équivalent d'arsenic et 1 équivalent de méthyle. Il se comporte comme le chlorure du radical bibasique As Me.

Le chlore étant remplacé par de l'oxygène ou par du soufre, il se forme de l'oxyde ou du sulfide d'arsémonométhyle, belles combinaisons cristallisables qui n'ont pas la moindre ressemblance avec les composés correspondants du cacodyle. L'oxyde d'arsémonométhyle, en absorbant de l'oxygène, se transforme en acide arsémonométhylique bibasique. Lorsqu'on fait réagir le chlore sur le chlorure d'arsémonométhyle $As\,Me\,Cl^2$, il fixe 2 équivalents de chlore et se transforme en tétrachlorure d'arsémonométhyle $As\,Me\,Cl^4$, com-

---

la glycérine; dans le perchlorure de cacodyle basique, il se formerait en vertu de cette substitution, non pas de l'acide cacodylique, $As\,Me^2\,H\,O^4$, mais un acide, $As\,Me^2\,H^3\,O^6$, qui n'existe pas. En d'autres termes, pour que l'analogie entre les deux composés en question fût complète, il faudrait que leur mode de formation fût le même, ce qui n'est pas, ainsi qu'on peut le voir par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^6\,H^8\,O^6}_{\text{Glycérine.}} + H\,Cl = \underbrace{C^6\,H^7\,Cl\,O^4}_{\text{Monochlorhydrine.}} + H^2\,O^2,$$

$$\underbrace{As\,Me^2\,H\,O^4}_{\text{Acide cacodylique.}} + H\,Cl = \underbrace{As\,Me^2\,H^2\,Cl\,O^4}_{\text{Perchlorure de cacodyle basique.}}.$$

On voit que l'eau qui devrait se dégager dans cette dernière réaction reste combinée au produit. Les deux réactions seraient analogues si la dernière donnait naissance au corps, $As\,Me^2\,Cl\,O^2$. (A. W.)

binaison cristalline encore plus instable que le trichlorure de cacodyle, et qui se dédouble avec la plus grande facilité en chlorure de méthyle et en chlorure d'arsenic (1).

Transformation de l'Acide sarcolactique en acide lactique ordinaire ; par M. Strecker (2).

J'ai émis dans le temps l'opinion que l'acide sarcolactique, c'est-à-dire l'acide lactique, que M. Liebig a le premier retiré à l'état de pureté de la viande musculaire, est un acide monobasique renfermant HO, $C^6H^5O^5$, tandis que l'acide lactique ordinaire est un acide bibasique dont la composition est exprimée par la formule

$$2\,HO,\,C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Si cette manière de voir est exacte, ces deux acides doivent être envisagés non comme des modifications isomériques d'une seule et même substance, mais comme deux substances polymériques. Comme nous connaissons un certain nombre de corps polymériques capables de se transformer les uns dans les autres (aldéhyde et paraldéhyde, cyanogène et paracyanogène, acide cyanique et acide cyanurique), j'ai essayé d'opérer la transformation de l'acide lactique en acide sarcolactique, et réciproquement celle de l'acide sarcolactique en acide lactique ordinaire. La première transformation ne peut pas être réalisée, la seconde peut s'effectuer facilement de la manière suivante :

L'acide sarcolactique, séparé du sel de zinc au moyen de l'hydrogène sulfuré, a été évaporé au bain-marie en consis-

---

(1) L'auteur ajoute à l'exposé des faits qu'il a découverts des considérations théoriques sur lesquelles nous reviendrons aussitôt que son Mémoire définitif aura paru.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 313 (nouvelle série, tome XXIX), mars 1858.

tance sirupeuse et chauffé pendant longtemps au bain d'huile de 130 à 140 degrés. Après le refroidissement, le résidu s'est pris en une masse amorphe qui s'est comportée comme l'anhydride lactique. Insoluble dans l'eau froide, ce corps s'est dissous dans l'alcool et dans l'éther; soumis à une longue ébullition avec de l'eau, il s'y est dissous lentement. La liqueur, saturée par l'oxyde de zinc et filtrée, a laissé déposer par le refroidissement des cristaux durs, incolores, qui possédaient l'aspect, les propriétés et la composition du lactate de zinc ordinaire. Il renfermait 18,2 pour 100 d'eau de cristallisation; le sarcolactate de zinc en renferme 12,8 pour 100. 1 partie de ce sel s'est dissoute à 15 degrés dans 53 parties d'eau; 1 partie de sarcolactate de zinc n'exige que 5,7 parties d'eau froide.

Il résulte de ce qui précède que par l'action longtemps prolongée d'une température de 130 à 140 degrés, l'acide sarcolactique se transforme en acide lactique ordinaire.

Sur la constitution de l'aldéhyde et du chlorure d'éthylène; par M. A. Geuther (1).

L'aldéhyde est vivement attaquée par le perchlorure de phosphore; le mélange devient liquide et laisse dégager, lorsqu'on le chauffe au bain-marie, un liquide volatil qui passe avant 100 degrés. En le lavant avec de l'eau, on le débarrasse d'une certaine quantité de chloroxyde qui passe en même temps. Lorsqu'on le distille après l'avoir déshydraté, presque tout passe entre 59 et 61 degrés. Le liquide, bouillant à 60 degrés, est incolore et possède une odeur et une saveur éthérées très-analogues à l'odeur et à la saveur du chloroforme. La densité de ce corps à 4°,33 est de 1,189; sa composition est représentée par la formule

$$C^4 H^4 Cl^2.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, p. 321 (nouvelle série, tome XXIX), mars 1858.

Ce corps est probablement l'homologue des chlorures d'œnanthylène $C^{14}H^{14}Cl^2$ et de valérène $C^{10}H^{10}Cl^2$; il est analogue au chlorobenzol. D'après cela il est probable que c'est lui qui constitue le vrai éther chlorhydrique du glycol et non le chlorure d'éthylène que M. Wurtz envisage comme tel (1).

(1) Je revendique la découverte du chlorure organique dérivé de l'aldéhyde, et que je nomme *chlorure d'éthylidène*. Je l'ai obtenu il y a près de deux ans, et j'en ai annoncé la découverte dans un Mémoire de M. Friedel concernant l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone et qui a paru dans le *Compte rendu* du 14 décembre 1857, tome XLV, page 1015, trois mois avant la publication des résultats de M. Geuther dans le cahier de Mars des *Annalen der Chemie und Pharmacie.* J'ai indiqué la formation de ce corps avec l'aldéhyde et le perchlorure de phosphore, j'ai donné sa composition $C^4H^4Cl^2$ et son point d'ébullition (58 degrés). Quant à la supposition de l'auteur que le chlorure d'éthylidène est l'éther chlorhydrique du glycol, elle est gratuite. M. Geuther oublie qu'on obtient le glycol avec l'iodure ou le bromure d'éthylène, et que, réciproquement, par l'action du perchlorure de phosphore on transforme le glycol en chlorure d'éthylène. (A. W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les propriétés électrodynamiques des métaux ; par M. William Thomson (1).

Lu à la Société Royale de Londres, le 28 février 1856.

M. W. Thomson réunit sous le nom de propriétés électrodynamiques des métaux toutes les propriétés qui exercent une influence quelconque sur le développement des phénomènes électriques et magnétiques dont ces métaux peuvent être le siége. De ce nombre sont le pouvoir thermo-électrique, l'aptitude à l'aimantation, la force coercitive, la conductibilité électrique, et même la conductibilité calorifique qui paraît dans une relation étroite avec la précédente, etc.

La première et la plus grande partie du Mémoire de M. Thomson est consacrée à l'exposition de ses recherches sur un phénomène nouveau auquel il a donné le nom de *transport électrique de la chaleur*. Quelques considérations théoriques sont nécessaires pour bien faire comprendre de quoi il s'agit.

La découverte de Peltier sur l'effet thermique des cou-

(1) *Transactions Philosophiques* pour 1856, page 649.

rants qui traversent la surface de contact de deux métaux différents, permet de concevoir, au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur, l'origine des courants thermo-électriques. En effet, lorsqu'un courant de ce genre se produit dans un circuit composé de deux métaux dont les soudures sont inégalement échauffées, il tend à échauffer la soudure froide et à refroidir la soudure chaude. Par conséquent la production du courant est accompagnée à la soudure chaude d'une absorption incessante de chaleur qui doit être en quelque sorte alimentée par la source employée à échauffer la soudure, et c'est la chaleur absorbée en ce point qu'on peut considérer comme la cause de tous les effets thermiques, mécaniques ou autres, que le courant thermo-électrique est susceptible de produire. En particulier, si ce courant ne produit que des effets thermiques, la chaleur totale dégagée dans le circuit doit être exactement équivalente à la chaleur absorbée par la soudure chaude, et comme cette chaleur dégagée se compose de deux parties, savoir la chaleur dégagée à la soudure froide et la chaleur dégagée dans le reste du circuit, il est clair que la quantité de chaleur dégagée à la soudure froide est moindre que la quantité de chaleur absorbée à la soudure chaude.

En soumettant au calcul cette conception théorique, M. Thomson s'est trouvé conduit à une conclusion contraire à l'expérience. L'intensité des courants thermo-électriques aurait dû varier avec la différence de température des soudures, suivant une loi indépendante de la nature des métaux. L'expérience de Peltier ne fournit donc pas une base suffisante à la théorie des courants thermo-électriques, et il est nécessaire d'y joindre un second principe qui se déduit d'un autre fait expérimental bien connu, l'inversion des courants thermo-électriques résultant dans certains cas de la simple élévation de température de la

soudure chaude (1). Considérons en effet un circuit fer et cuivre, dont on maintient l'une des soudures à une température croissante, en élevant graduellement la température de l'autre : le courant thermo-électrique augmente d'abord d'intensité, puis atteint un maximum, décroît et change de signe en passant par zéro. Il suit de là que la force électromotrice dont la soudure chaude est le siége change elle-même de signe en passant par zéro à une certaine température ; à cette température les deux métaux sont au point de vue thermo-électrique neutres l'un par rapport à l'autre, et par conséquent le courant thermo-électrique, en traversant la soudure chaude, ne produit aucune absorption ni aucun dégagement de chaleur. Dans tout le reste du circuit, et particulièrement à la soudure froide, le courant thermo-électrique produit un dégagement de chaleur. Il semble donc qu'il n'y ait dans le circuit qu'un dégagement de chaleur sans absorption équivalente et la production du courant thermo-électrique paraît incompréhensible. Pour échapper à cette contradiction, il faut nécessairement admettre avec M. Thomson qu'il y a une absorption de chaleur résultant de ce que le courant traverse des fils dont la température n'est pas uniforme ; en d'autres termes, il faut supposer qu'en traversant un conducteur dont les divers points sont à des températures inégales, un courant thermo-électrique en même temps qu'il détermine partout un dégagement de chaleur proportionnel au carré de son intensité, peut aussi déterminer une absorption de chaleur simplement proportionnelle à son intensité comme celle qui a lieu dans une soudure. Ce dernier effet étant simplement proportionnel à l'intensité, doit changer de signe avec la direction du courant comme tous les effets soumis

(1) On sait que ce phénomène a été observé pour la première fois par Cumming.

à cette loi ; donc, dans l'un au moins des deux métaux considérés, et probablement dans tous les deux, un courant électrique peut déterminer une absorption ou un dégagement de chaleur suivant sa direction, lorsque la température de ces métaux n'est pas uniforme. L'expérience seule peut apprendre si l'absorption de chaleur a lieu quand le courant est dirigé des points les plus chauds vers les points les plus froids ou dans le cas contraire.

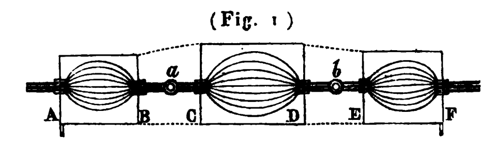
A cause du dégagement de chaleur proportionnel au carré de l'intensité qui accompagne toujours le passage du courant, l'expérience ne peut montrer qu'une différence entre les quantités absolues de chaleur dégagées par un courant d'intensité constante, qui traverse successivement dans les deux directions opposées un conducteur inégalement échauffé en ses divers points. C'est donc cette différence que M. Thomson s'est proposé de manifester. Il a donné au phénomène le nom de *transport électrique de la chaleur,* dénomination qui sera plus loin justifiée.

Le principe des expériences consiste à faire passer un courant électrique à travers un conducteur artificiellement échauffé en son milieu et refroidi à ses extrémités, de telle façon que dans une des moitiés du conducteur le courant aille de la partie chaude à la partie froide, et dans l'autre moitié de la partie froide à la partie chaude. Si les prévisions théoriques sont fondées, il semble que les deux moitiés du conducteur devront s'échauffer inégalement et que la différence de leurs températures changera de signe avec la direction du courant. Mais dans la réalité les choses ne se passent pas aussi simplement. Deux thermomètres, placés au milieu de chacune des deux moitiés du conducteur, accusent bien une différence très-sensible de température lorsqu'on fait passer un courant électrique à travers le conducteur ; mais lorsqu'on change le sens du courant, cette différence change simplement de grandeur sans chan-

ger de signe. On doit donc regarder la plus grande partie de la différence observée comme due à l'imparfaite symétrie de l'appareil, et le seul effet dû au renversement du courant est le changement qu'éprouve la valeur absolue de la différence. C'est donc cet effet qu'il faudra s'attacher à mesurer; s'il est constant, tant que les conditions générales de l'expérience ne sont pas modifiées, on devra le regarder comme la manifestation de la propriété qu'on recherche, et il sera facile d'en conclure si, dans le métal expérimenté, le passage d'un courant tend à dégager ou à absorber de la chaleur lorsque le courant est dirigé des parties chaudes vers les parties froides.

Sans rapporter les nombreux tâtonnements par lesquels M. Thomson a dû passer avant d'arriver à des résultats définitifs et qu'on pourra voir dans son Mémoire, nous exposerons en détail quelques-unes des expériences les plus concluantes. Comme il s'agissait d'étudier la température des divers points d'un même conducteur, il fallait évidemment donner aux conducteurs une forme et des dimensions telles, qu'il fût possible d'introduire dans leur intérieur, au moins en deux points, le réservoir d'un thermomètre; d'un autre côté, les premiers essais ayant montré que des barres métalliques de section un peu considérable ne donnaient pas de résultats certains, M. Thomson a adopté pour ces conducteurs la forme suivante. Plusieurs bandes de métal étaient réunies ensemble comme l'indique la figure ci-

(Fig. 1)



jointe, s'écartant les unes des autres dans les portions AB, CD, EF et se trouvant au contraire très-rapprochées dans les parties BC, DE. Au milieu de ces deux dernières

parties les lames étaient maintenues un peu écartées par deux petits disques de liége, de façon à laisser libres deux petits espaces cylindriques *a* et *b* où pouvaient se loger les réservoirs de deux thermomètres; l'un des disques de liége était plein et servait de support à la partie inférieure du réservoir, l'autre était percé d'un petit trou pour livrer passage à la tige. La partie CD était placée dans un vase de fer-blanc rempli d'eau maintenue en ébullition par la flamme d'un bec de gaz; les parties AB, DF étaient contenues dans deux autres boîtes de fer-blanc, incessamment traversées par un courant d'eau froide. La pile se composait d'un petit nombre d'éléments zinc, eau acidulée, acide nitrique et fer passif, à très-grande surface.

Le fer et le cuivre ont été les premiers métaux étudiés. On a fait usage d'un conducteur composé de trente lames de fer; on a renversé douze fois la direction du courant et on a laissé passer le courant, pendant huit minutes, après chaque inversion. On a obtenu de la sorte les nombres contenus au tableau suivant. *a* et *b* y désignent les températures indiquées par les thermomètres placés en *a* et *b*. Les températures sont exprimées en degrés centigrades.

	COURANT DIRIGÉ DE *a* EN *b*.			COURANT DIRIGÉ DE *b* EN *a*.		
	a.	*b*.	*b* — *a*.	*a*.	*b*.	*b* — *a*.
1re expér...	51°,43	53°,56	2°,13	51°,48	53°,49	2°,01
2e expér...	51,62	53,20	1,68	51,41	53,21	1,80
3e expér...	51,73	53,26	1,53	52,03	53,87	1,84
4e expér...	52,01	53,80	1,79	51,32	53,42	2,10
5e expér...	51,30	53,00	1,70	51,00	52,95	1,95
6e expér...	51,14	52,98	1,84	50,69	52,80	2,11

On voit que la température du point *b* a toujours été plus élevée que celle du point *a*. Mais si l'on fait abstraction de

la première expérience, sur laquelle l'influence de l'état initial a dû être très-grande, on voit aussi que la différence *b* — *a* a été toujours la plus grande lorsque le courant a traversé le point *b* en allant de la partie froide à la partie chaude, et le point *a* en allant de la partie chaude à la partie froide. Il en résulte que *dans le fer* le courant électrique tend à produire de la chaleur quand il passe d'un point froid à un point plus chaud, et à produire du froid dans le cas inverse. M. Thomson exprime ce résultat en disant qu'il y a *transport de la chaleur dans le sens de l'électricité négative* (1). Un assez grand nombre d'expériences exécutées avec l'appareil précédent, dans des conditions assez diverses, ont donné le même résultat.

Le cuivre a donné des résultats opposés au fer et beaucoup moins sensibles. Aussi, pour rendre les expériences tout à fait certaines, a-t-on dû réduire beaucoup la puissance conductrice des conducteurs de cuivre employés et les former de quatre ou même de deux lames seulement. Le tableau suivant contient les résultats d'une expérience faite sur un conducteur composé de deux lames. Le sens du courant a été renversé quatorze fois.

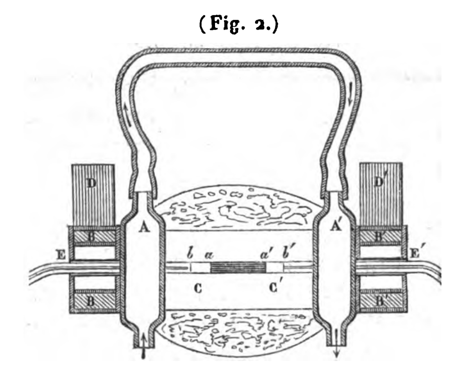
	COURANT DIRIGÉ DE *a* EN *b*.			COURANT DIRIGÉ DE *b* EN *a*.		
	a.	*b*.	*b* — *a*.	*a*.	*b*.	*b* — *a*.
1re expér...	54°,81	56°,31	1°,50	55°,47	56°,88	1°,41
2e expér...	55,90	57,32	1,42	56,37	57,63	1,26
3e expér...	56,70	57,99	1,29	57,16	58,29	1,13
4e expér...	57,49	58,70	1,21	57,80	58,91	1,11
5e expér...	57,80	58,98	1,18	58,18	59,20	1,02
6e expér...	58,29	59,80	1,51	58,37	59,80	1,42
7e expér...	58,27	59,80	1,53	58,08	59,50	1,43

(1) Voyez sur le sens de cette expression la Note à la suite du Mémoire.

On voit que la température du point *b* a encore été constamment supérieure à celle du point *a*; mais la différence *b* — *a* a été la plus grande lorsque le courant a traversé le point *a* en allant des parties froides aux parties chaudes du conducteur, et le point *b* en allant des parties chaudes aux parties froides. En d'autres termes, *dans le cas du cuivre, le transport électrique de la chaleur a lieu dans le sens du mouvement de l'électricité positive.*

On peut sans inconvénient supprimer la partie de l'appareil qui sert à échauffer le milieu du conducteur. Le passage du courant suffit à produire l'échauffement et les expériences réussissent tout aussi bien. On peut aussi substituer aux thermomètres à mercure de petits thermomètres à air ayant pour parois de leurs réservoirs la substance même du métal. L'appareil gagne ainsi beaucoup en sensibilité, et le résultat de l'expérience devient évident sans qu'il soit besoin de mesures précises. Voici, par exemple, comment a été faite l'expérience sur le platine. Dans un tube de platine EE', *fig.* 2, on a introduit une verge de

(Fig. 2.)



verre *aa'* de même diamètre, enveloppée de coton, et on l'a fixée dans une position invariable au milieu du tube, à l'aide d'un mastic au minium. On y a ensuite fait entrer deux tubes de thermomètre pénétrant jusqu'en *b* et *b'*, pa-

reillement enveloppés de fil et mastiqués en E et E'. Les extrémités de ces tubes se recourbaient à angles droit et plongeaient dans deux petites cuves pleines d'alcool coloré. On avait ainsi de véritables thermomètres dont les réservoirs étaient les intervalles *ab*, *a'b'* qu'on avait laissés entre les extrémités ouvertes *b* et *b'* des tubes et les extrémités de la verge *aa'*. Deux récipients de gutta-percha A et A' incessamment traversés par un courant d'eau froide, refroidissaient les deux extrémités du tube de platine; le passage d'un courant électrique l'échauffait et déterminait la dilatation de l'air dans les réservoirs *ab*, *a'b'*. Au moyen d'un régulateur introduit dans le circuit voltaïque et composé d'un fil recourbé plongeant, à une profondeur plus ou moins grande, dans deux tubes pleins de mercure, on amenait la colonne d'alcool, soulevée dans le tube d'un des thermomètres, à se maintenir à une hauteur constante, et lorsque l'équilibre était bien établi, on renversait le courant. L'alcool de l'autre thermomètre se déplaçait immédiatement et indiquait un accroissement de température si le courant, dans sa nouvelle direction, arrivait par l'extrémité du tube la plus voisine du thermomètre, et un abaissement de température dans le cas contraire. On doit conclure de là que *dans le platine le transport électrique de la chaleur a lieu dans le sens du mouvement de l'électricité négative*. Des expériences analogues ont montré que *dans le cuivre le transport électrique de la chaleur a lieu dans le sens du mouvement de l'électricité positive*.

Dans une deuxième partie de son Mémoire, M. Thomson s'occupe spécialement du changement de sens des courants thermo-électriques produit par une simple élévation de température de la soudure chaude. Il a confirmé les résultats de Cumming et les a étendus à un très-grand nombre d'autres groupes métalliques, tels que platine et laiton, pla-

tine et cadmium, argent et or, platine et argent, platine et zinc, étain et laiton, platine et plomb, platine et étain, plomb et laiton, cuivre et cadmium, platine et cuivre, or et zinc, fer et cadmium, fer et or, fer et argent, fer et cuivre. Dans ces expériences, M. William Thomson a opéré non-seulement par échauffement, mais par refroidissement des soudures, et il a ainsi reconnu que le point d'inversion de certains couples métalliques se trouve à des températures très-basses; la propriété dont il s'agit est donc probablement générale. D'ailleurs les observations sur l'inversion des couples où entre un des métaux dans lesquels on a déterminé le sens du transport électrique de la chaleur, permettent de déterminer, dans certains cas, comment se ferait le transport électrique de la chaleur dans le deuxième métal du couple. Dans le cadmium, l'étain et le plomb, il aurait lieu suivant la direction du mouvement de l'électricité positive, et suivant la direction contraire dans le nickel, le palladium et le mercure.

La troisième partie du Mémoire a pour objet les courants thermo-électriques qui peuvent se produire entre deux fragments d'un même métal soumis à des actions mécaniques différentes ou différemment magnétisés. Le tableau suivant contient les résultats des expériences sur le fer. Dans chaque couple inscrit dans ce tableau, le premier échantillon de métal inscrit est négatif par rapport à l'autre; en d'autres termes, le courant traverse la surface chaude de contact en allant du premier échantillon de métal au deuxième.

L'expression fer y désigne du fer pris à son état naturel, qui n'a été soumis, avant et pendant l'expérience, à aucune action modificatrice de ses propriétés physiques.

Fer, fer soumis à une traction longitudinale;

Fer, fer soumis à une compression transversale;

Fer, fer soumis à une traction transversale;

Fer, fer soumis à une traction longitudinale.

Fer, fer allongé d'une manière permanente par une traction longitudinale précédente.

Fer, fer comprimé d'une manière permanente, par une compression longitudinale ou par une traction transversale, qui l'une et l'autre ont cessé d'agir.

Fer, fer écroui par des chocs transversaux.

Fer, fer écroui par des chocs longitudinaux.

Fer rendu cassant par la torsion, le même recuit.

Fer trempé, le même recuit.

Dans ce tableau les expressions de traction longitudinale et de traction transversale se rapportent au sens de la propagation du courant thermo-électrique plutôt qu'aux dimensions du métal. Ainsi une traction transversale doit s'entendre d'une traction exercée par un poids agissant suivant la longueur d'un fil, lorsque le courant traverse le fil perpendiculairement à sa longueur. Ainsi comprises, les expériences donnent lieu à une remarque importante : Toute action mécanique, s'exerçant suivant une direction déterminée, modifie d'une manière différente le pouvoir thermo-électrique du fer, suivant cette direction et suivant une direction rectangulaire. Le fer comprimé ou allongé devient ainsi l'analogue d'un métal du système hexagonal ou du système tétragonal, du bismuth par exemple, dans lequel M. Svanberg a démontré que le pouvoir thermo-électrique varie avec la direction.

Les autres métaux ont présenté des propriétés analogues, ainsi qu'il résulte du tableau suivant qui doit être compris comme le tableau relatif au fer.

Acier. — Fil d'acier trempé, fil d'acier recuit.

Ressort de montre trempé, ressort de montre recuit.

Cuivre. — Cuivre, cuivre soumis à une traction longitudinale.

Cuivre, cuivre allongé d'une manière permanente par une traction antérieure.

Cuivre, cuivre écroui par des chocs transversaux.

Cuivre recuit après avoir été rendu cassant par la torsion, cuivre rendu cassant par la torsion.

Cuivre recuit, cuivre trempé.

Platine. — Platine, platine soumis à une traction longitudinale.

Platine, platine écroui par des chocs transversaux.

Étain. — Étain, étain allongé d'une manière permanente par une traction longitudinale antérieure.

Étain, étain écroui par des chocs transversaux.

Laiton. — Laiton, laiton martelé transversalement.

Laiton recuit, laiton trempé.

Cadmium. — Cadmium, cadmium martelé transversalement.

Plomb. — Plomb, plomb martelé transversalement.

Zinc. — Zinc, zinc martelé transversalement.

L'aimantation des métaux fortement magnétiques produit des effets analogues à ceux des actions mécaniques. Le tableau suivant contient les résultats des expériences tentées sur le fer, l'acier et le nickel.

Fer aimanté longitudinalement, fer non aimanté.

Fer non aimanté, fer aimanté transversalement.

Acier non aimanté, acier aimanté longitudinalement.

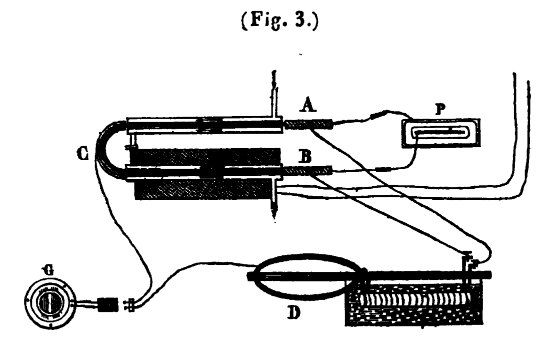
Nickel aimanté longitudinalement, nickel non aimanté.

M. Thomson s'est enfin occupé de l'influence que l'aimantation et les actions mécaniques exercent sur la conductibilité électrique des métaux. Comme il s'agissait d'apprécier des variations assez faibles, il a fait usage, pour mesurer les conductibilités, du procédé de M. Wheatstone qui se trouve décrit dans ces *Annales*, 3e série, tome X, page 290. Il s'est borné à constater que les actions mécaniques avaient une influence sensible, réservant pour un travail ultérieur la détermination des lois de cette influence; mais il a soumis

à une étude complète les effets de l'aimantation dans le cas du fer et de l'acier.

Le premier de ces effets et le plus simple à manifester est la diminution de conductibilité produite par l'aimantation dans le sens des lignes d'aimantation. La figure ci-contre, *fig.* 3, représente la disposition de l'expérience par

(Fig. 3.)

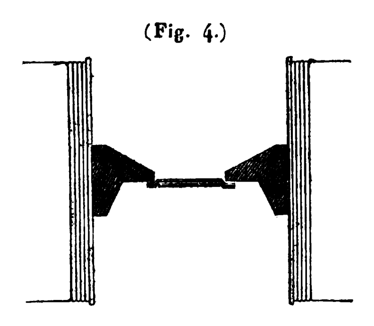


laquelle M. Thomson a établi ce résultat. Les deux lames métalliques d'un élément de Daniell à grande surface P étaient mises en rapport par les pièces métalliques A et B avec deux fils de fer aussi identiques que possible, réunis l'un avec l'autre par un arc métallique C, et placés dans l'axe de deux manchons de laiton que traversait constamment un courant d'eau froide. Autour d'un seul de ces manchons étaient enroulés en hélice environ 66 mètres de fil de cuivre recouvert de soie. Deux fils métalliques faisaient en même temps communiquer les pièces A et B avec les extrémités de deux fils de cuivre identiques, enroulés en hélice sur un même cylindre et réunis par leurs extrémités opposées à l'aide d'un arc métallique D. Enfin, les deux extrémités d'un galvanomètre G communiquaient avec deux points des arcs C et D. Laissant invariable le point de contact avec l'arc C, on déplaçait le point de contact sur l'arc D jusqu'à ce que l'aiguille galvanométrique fût en équilibre sur le

zéro de la graduation; alors, au moyen d'un commutateur placé dans le circuit galvanométrique, on supprimait la communication du galvanomètre avec les arcs C et D; on faisait passer un courant dans l'hélice magnétisante, on rétablissait les communications du galvanomètre, et on observait une forte déviation de l'aiguille qui accusait une augmentation de résistance dans le fil de fer aimanté. Cet effet ne dépendait pas du sens de l'aimantation, et dans l'expérience de M. Thomson il correspondait à une variation d'à peu près $\frac{1}{3000}$ de la résistance primitive. Les fils d'acier se comportent comme les fils de fer : une partie de l'accroissement de résistance subsiste après que l'hélice magnétisante a cessé d'agir.

Pour examiner l'effet produit dans une direction perpendiculaire aux lignes d'aimantation, M. Thomson a soumis une lame quadrangulaire de fer à l'action d'un puissant électro-aimant de Ruhmkorff, en la posant sur une lame de cuivre soutenue par les armatures à faces plates qui servent aux expériences sur le magnétisme des liquides, comme on le voit *fig. 4*. Une feuille de papier interposée entre la

(Fig. 4.)



lame de fer et la lame de cuivre empêchait toute circulation accidentelle d'électricité entre la lame de fer et l'électro-aimant. La lame de fer étant traversée par un courant dans une direction perpendiculaire aux lignes d'aimantation,

l'expérience a montré que sa résistance était diminuée toutes les fois qu'on faisait agir l'électro-aimant.

Ainsi l'*aimantation augmente la résistance dans la direction des lignes d'aimantation et la diminue dans la direction perpendiculaire.* Cette loi a été vérifiée d'une autre manière par M. Thomson, en observant le changement de forme que l'aimantation détermine dans les lignes d'égale tension d'un disque circulaire en fer traversé par un courant électrique.

Dans une Note subséquente, communiquée à la Société royale le 18 juin 1857 (1), M. Thomson a fait connaître des expériences relatives à l'influence de l'aimantation sur la conductibilité du nickel. Ces expériences ont été exécutées par les mêmes procédés que les expériences relatives au fer décrites plus haut, et ont donné des résultats analogues. La conductibilité du nickel est diminuée dans la direction parallèle aux forces magnétiques et augmentée dans la direction perpendiculaire. La diminution de conductibilité dans le sens des forces magnétiques est environ triple ou quadruple de celle qui s'observe dans le fer; mais l'accroissement de conductibilité dans le sens perpendiculaire a à peu près la même valeur dans les deux métaux. M. Thomson indique comme un sujet intéressant de futures recherches l'étude du fer et du nickel aux températures élevées où leur capacité magnétique diminue, comme on sait, d'une manière considérable, et la comparaison de leurs propriétés avec celles du cobalt qui, d'après Faraday, est plus magnétique à de hautes températures qu'à la température ordinaire.

On peut enfin rapprocher des expériences précédentes quelques expériences sur la conductibilité du cuivre, exé-

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XV, page 469.

cutées par M. Thomson à l'occasion de la construction du câble transatlantique (1). Les conductibilités des fils de cuivre de même diamètre, fournis par diverses manufactures, ont varié dans le rapport de 1 à 4, sans que ces divers fils parussent différer notablement soit par leur composition chimique, soit par l'ensemble de leurs propriétés physiques. Les fabricants avaient apporté le plus grand soin à se procurer du cuivre d'une pureté supérieure à celle du cuivre commercial ordinaire, et il est assurément fort singulier de reconnaître un pouvoir conducteur assez faible dans un métal composé de la manière suivante :

Cuivre................	99,75
Plomb................	0,21
Fer..................	0,03
Étain et antimoine......	0,01

Telle a été cependant la composition d'un des échantillons les moins conducteurs étudiés par M. Thomson. La différence du travail mécanique auquel les divers échantillons ont été soumis ne peut non plus expliquer ces résultats : en effet, il a été impossible, par les actions mécaniques les plus puissantes et les plus prolongées, de faire varier de $\frac{1}{200}$ la conductibilité d'un fil de cuivre donné. M. Thomson se contente donc de rapporter les faits sans en donner d'explication.

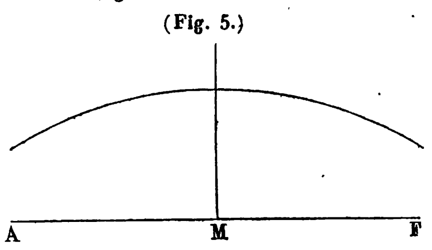
Note sur un passage du Mémoire précédent; par M. Verdet.

Il ne me paraît pas inutile d'expliquer, un peu plus que ne le fait M. Thomson, le sens de l'expression, *transport électrique de la chaleur dans le sens de l'électricité positive ou négative.* A cet effet, représentons par les ordonnées d'une courbe les élévations de température qu'on observerait aux divers points du conducteur AF de la *fig.* 1 du Mémoire précédent, si la propriété dont il s'agit n'existait pas, et si tout était parfaitement symétrique par

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XV, page 473.

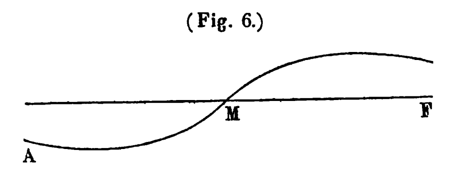
rapport au milieu du conducteur; cette courbe aura une forme analogue à celle de la *fig.* 5.

(Fig. 5.)



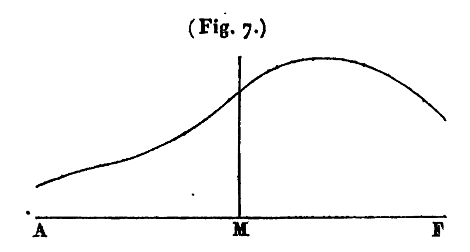
Supposons le courant dirigé de F en A, en vertu de la propriété qu'on étudie; si le conducteur est en fer, le courant tendra à échauffer la portion MF et à refroidir la portion MA, et il ne produira ni dégagement ni absorption de chaleur au point M où il n'y a à proprement parler ni décroissement, ni accroissement de température; les variations de température dues à cette action spéciale pourront donc être représentées par une courbe analogue à celle de la *fig.* 6. Par conséquent, la distribution réelle des températures

(Fig. 6.)



sera représentée par les ordonnées de la courbe, *fig.* 7, qui sont les

(Fig. 7.)



sommes algébriques des ordonnées des deux courbes précédentes.

Or il est visible sur ces figures que le phénomène revient à un déplacement du lieu du maximum de température dans le sens du

mouvement de l'électricité négative. L'expression de M. Thomson se trouve ainsi complétement justifiée. Il est clair d'ailleurs que dans le cuivre les phénomènes étant inverses, on pourra dire qu'il y a transport de la chaleur dans le sens du mouvement de l'électricité positive (1).

On peut encore justifier les expressions dont il s'agit à l'aide d'un calcul très-simple. Considérons le cas de l'expérience de la page 112, où, les deux extrémités du fil étant maintenues à une basse température, le fil est traversé par un courant électrique. Supposons, pour simplifier, que la température constante des deux extrémités du fil soit précisément la température ambiante, désignons par x la distance positive ou négative d'une section du fil au point milieu de ce fil, par u l'excès de température de cette section, par s son aire, par p son périmètre, par k la conductibilité calorifique intérieure et par h la conductibilité extérieure du fil; pendant un temps infiniment court dt, il passera par la section dont l'abscisse est x une quantité de chaleur égale à

$$-ks\frac{du}{dx}dt,$$

et par la section dont l'abscisse est $x+dx$ une quantité de chaleur égale à

$$-ks\left(\frac{du}{dx}+\frac{d^2u}{dx^2}dx\right)dt.$$

En même temps, la tranche comprise entre ces deux sections perdra par conductibilité extérieure une quantité de chaleur égale à

$$hpudxdt,$$

et le courant électrique dégagera dans cette tranche une quantité de chaleur proportionnelle au carré de son intensité et à la résistance de la tranche, égale par conséquent à

$$\frac{\mu i^2 dxdt}{\gamma s},$$

(1) Ce mode de raisonnement n'est pas absolument rigoureux, car il est bien clair que ce n'est qu'au commencement de l'expérience qu'il n'y aura au point M ni dégagement ni absorption de chaleur, mais il est suffisant pour se rendre compte du sens des phénomènes.

si l'on désigne par i l'intensité, par γ la conductibilité électrique du fil et par μ une constante. Il suit de là que, si la propriété découverte par M. Thomson n'existait pas, l'équation d'équilibre des températures serait

$$ks\frac{d^2u}{dx^2} - hpu + \frac{\mu i^2}{\gamma s} = 0,$$

dont l'intégrale générale est, en posant $\frac{hp}{ks} = a^2$,

$$u = \frac{\mu i^2}{kp\gamma s} + \text{M}e^{ax} + \text{N}e^{-ax},$$

M et N étant deux constantes déterminées par la condition que u soit nul aux deux extrémités du fil, c'est-à-dire pour $x = l$ et $x = -l$. En tenant compte de cette condition, il vient

$$u = \frac{\mu i^2}{hp\gamma s}\left(1 - \frac{e^{ax} + e^{-ax}}{e^{al} + e^{-al}}\right),$$

équation qu'on peut représenter par une courbe parfaitement symétrique par rapport au milieu du fil, comme celle de la *fig.* 5.

Concevons maintenant que le courant électrique tende à dégager de la chaleur proportionnellement à son intensité lorsqu'il va d'un point froid vers un point chaud et à absorber de la chaleur dans le cas inverse. L'hypothèse la plus simple que nous puissions faire sur ce dégagement sera de représenter la chaleur dégagée pendant un temps infiniment court dt dans une tranche infiniment mince par

$$\nu i\frac{du}{dx}dxdt,$$

la constante ν étant positive, et l'intensité i étant prise positivement lorsque, dans les conditions supposées par les figures précédentes, le courant va de A en F, c'est-à-dire des abscisses négatives vers les abscisses positives. Il suit de là que l'équation de l'équilibre des températures sera

$$ks\frac{d^2u}{dx^2} + \nu i\frac{du}{dx} - hpu + \frac{\mu i^2}{\gamma s} = 0,$$

dont l'intégrale générale est

$$u = \frac{\mu i^2}{hp\gamma s} + Me^{\alpha' x} + Ne^{\alpha'' x},$$

α' et α'' désignant les deux racines de l'équation

$$ks\alpha^2 + \nu i\alpha - hp = 0,$$

et les constantes M et N se déterminant par les mêmes conditions que ci-dessus.

Tenant compte de ces conditions, il vient

$$u = \frac{\mu i^2}{hp\gamma s}\left[1 + \frac{\left(e^{\alpha'' l} - e^{-\alpha'' l}\right)e^{\alpha' x} - \left(e^{\alpha' l} - e^{-\alpha' l}\right)e^{\alpha'' x}}{e^{(\alpha' - \alpha'')l} - e^{-(\alpha' - \alpha'')l}}\right].$$

Cette équation est celle d'une courbe dissymétrique par rapport au milieu du fil, et si l'on remarque que la valeur absolue de la racine négative est plus grande que celle de la racine positive, on peut démontrer que, si l'on considère deux points équidistants du milieu, la valeur de u est plus grande au point dont l'abscisse est négative qu'au point dont l'abscisse est positive. Il suit de là que le lieu du maximum de chaleur s'est déplacé du côté de A et par conséquent dans le sens du mouvement de l'électricité négative. L'inverse aurait lieu si l'on supposait la constante ν négative; le maximum de chaleur se déplacerait dans le sens du mouvement de l'électricité positive, et la valeur de u représenterait une courbe analogue à celle de la *fig.* 7. D'ailleurs en cherchant par les règles ordinaires la valeur de x qui rend u un maximum, on reconnaît que cette valeur est négative si ν est positif ainsi que i, et positive si ν est négatif, i étant toujours positif.

Les expressions employées par M. W. Thomson se trouvent ainsi de nouveau justifiées.

Expériences diamagnétiques; par M. H. Christie (1).

Mémoire communiqué à la Société Royale de Gœttingue le 10 avril 1858.

Les *Annales* ont publié (tome XLIX, page 377) un extrait d'un Mémoire de M. Tyndall sur la polarité des corps diamagnétiques, où se trouve décrit un appareil inventé par M. Weber pour résoudre d'une manière positive les difficultés qu'on opposait à l'existence de cette polarité. M. H. Christie s'est servi de cet appareil dans le laboratoire de Gœttingue, et sous la direction de M. Weber, pour étudier quelques points intéressants de la théorie du diamagnétisme.

Si l'on se reporte à la description de cet appareil, on verra qu'il se compose essentiellement de deux puissantes hélices verticales traversées en sens contraire par un courant électrique, symétriquement placées par rapport au système astatique de deux barreaux aimantés contenus dans un même plan horizontal, et renfermant chacune dans son intérieur un barreau de bismuth. Si les milieux des barreaux de bismuth sont à la hauteur des barreaux aimantés mobiles, ceux-ci demeurent en repos; mais si l'on abaisse l'un des barreaux et si l'on soulève l'autre de manière que leurs pôles contraires soient dans le plan des barreaux aimantés, on observe une déviation dont le sens montre que les barreaux de bismuth ont acquis une polarité contraire à celles que prendraient dans les mêmes circonstances des barreaux de fer doux. Tant que cette déviation est peu considérable, il semble qu'elle doive être proportionnelle à l'intensité des pôles développés dans les barreaux de bismuth. Toutefois l'expérience montre que cette proportionnalité ne doit pas

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 577.

être admise sans correction. En effet, si l'on donne successivement diverses intensités au courant qui traverse les deux hélices et qu'on fasse osciller le système astatique autour de sa position d'équilibre, on voit que la durée des oscillations augmente avec l'intensité du courant. Par conséquent la force directrice à laquelle ce système est soumis décroît à mesure que l'intensité du courant augmente, et il en résulte qu'avant de prendre les déviations observées pour mesure du diamagnétisme des barreaux de bismuth, il faut les ramener à une même force directrice. Cette correction n'offre aucune difficulté, les forces directrices étant, comme on sait, en raison inverse des carrés des durées des oscillations. Le tableau suivant contient les éléments dont M. Christie s'est servi pour faire cette correction ; il n'est pas besoin de faire remarquer qu'ils varieraient d'un appareil à un autre.

Intensité.	Durée d'une oscillation.
0,000	31",89
16,247	35,12
25,015	37,58
34,584	40,55
44,422	44,29

En tenant compte de cette correction, M. Christie a trouvé entre l'intensité du courant et les diamagnétisme des barreaux de bismuth les rapports inscrits au tableau suivant, où chaque nombre est la moyenne d'un assez grand nombre d'expériences.

INTENSITÉ DU COURANT.	DIAMAGNÉTISME des barreaux de bismuth.	RAPPORT DE L'INTENSITÉ au diamagnétisme.
16,770	0,0015752	10646,8
26,086	0,0023509	11090,4
34,059	0,0030061	11376,7
46,573	0,0043461	10729,9
	Moyenne.....	10960,9

On peut conclure de ces nombres que le diamagnétisme des barreaux de bismuth augmente proportionnellement à l'intensité du courant.

En supprimant les barreaux de bismuth et remplaçant l'un d'entre eux par un petit solénoïde que traversait un courant extrêmement faible fourni par un couple zinc, cuivre et eau distillée, M. Christie a pu comparer le moment magnétique des barreaux de bismuth avec celui du solénoïde. En calculant ensuite la valeur absolue de celui-ci au moyen des dimensions du solénoïde et de l'intensité du courant exprimé en unités absolues (les unités de M. Weber), il a obtenu la valeur absolue du moment des barreaux de bismuth. Il a conclu de plusieurs déterminations de ce genre que dans un barreau de bismuth de masse égale à l'unité, une force magnétisante égale à l'unité développerait une polarité magnétique dont le moment serait représenté en valeur absolue par

0,0000014885.

L'unité de force et l'unité de masse sont le poids et la masse de 1 milligramme; l'unité des moments est le moment d'un couple dont le bras de levier est de 1 millimètre et les forces de 1 milligramme. M. Weber a trouvé que dans les mêmes conditions le moment magnétique développé dans l'unité de masse de fer doux est égale à

5,6074.

Il suit de là que le magnétisme du fer est au diamagnétisme du bismuth à peu près dans le rapport de 3800000 à l'unité. Il est bon de remarquer que l'analyse chimique a constaté dans le bismuth employé par M. Christie la présence d'une petite proportion de fer, environ 0,0006.

Il résulte de la théorie du diamagnétisme proposée par M. Weber, qu'un barreau diamagnétique aimanté est rigoureusement comparable à un solénoïde, et qu'en conséquence sa puissance magnétique est entièrement concentrée sur ses faces terminales. M. Christie a vérifié ce résultat, ou du moins il a reconnu, à l'aide de l'appareil de M. Weber, que les barreaux de bismuth n'exerçaient aucune action sur le système astatique mobile dès que ce système se trouvait dans un plan horizontal quelque peu éloigné des extrémités des barreaux.

ÉTUDES SUR LE THERMOMULTIPLICATEUR OU APPAREIL DE NOBILI ET MELLONI ;

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE.

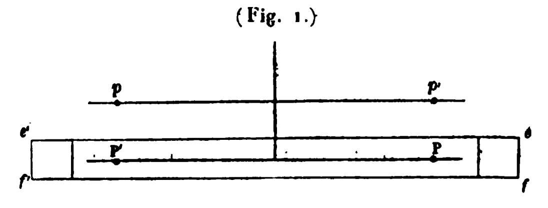
Le travail qui va suivre a pour objet la théorie mathématique de l'appareil de Melloni : il sera formé de deux parties. Dans l'une j'examinerai le thermomultiplicateur avec les particularités de construction qui lui ont été données. Je trouverai là l'origine des forces et ce qui les détermine. Dans la seconde je m'occuperai du mouvement de l'aiguille et du sens qu'il faut attacher à ses indications.

PREMIÈRE PARTIE.

Galvanomètre.

La *fig.* 1 représente une coupe verticale en vraie gran-

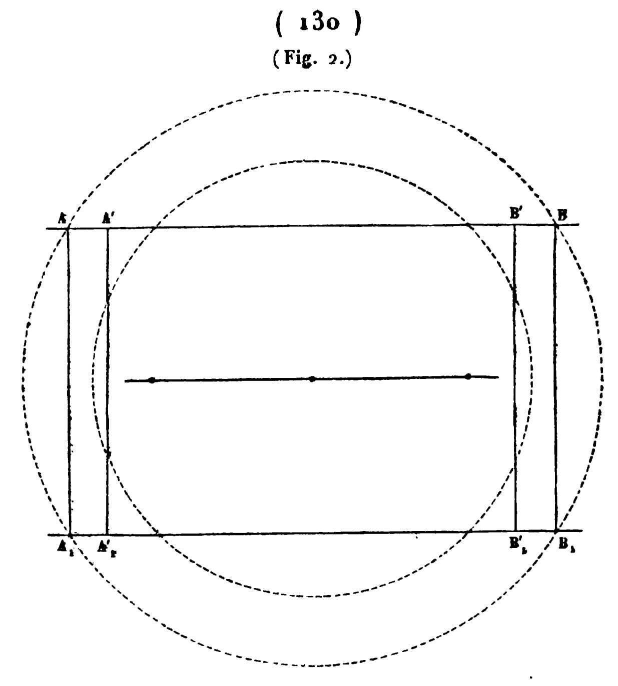
(Fig. 1.)



deur. PP', *pp'* sont deux aiguilles aimantées de même longeur invariablement liées l'une à l'autre et maintenues parallèles, les pôles opposés en regard. Elles sont suspendues par un fil de cocon et constituent un système presque astatique. Elles ne peuvent et ne doivent pas être rigoureusement égales : la différence est si faible néanmoins, qu'on peut indifféremment placer la plus forte à l'intérieur ou à l'extérieur.

Tout autour du cadre rectangulaire *fee'f'* s'enroule un grand nombre de fois un fil de cuivre revêtu de soie, dont les spires sont bien régulièrement juxtaposées. Quarante à quarante et un tours ainsi placés entre AB et A_1B_1 (*voir* la coupe horizontale *fig.* 2) forment une première couche d'un

(Fig. 2.)



millimètre d'épaisseur. Deux autres couches sont superposées, de sorte que le fil destiné à transmettre le courant forme 120 à 123 tours. L'aiguille extérieure se meut sur un cadran divisé.

Voici les dimensions de toutes les parties :

Longueur extérieure du cadre, $AB = A_1B_1 = 65$ millimètres ;

Longueur intérieure, $A'B' = A'_1B'_1 = 54$ millimètres ;

Largeur du cadre, $AA_1 = BB_1 = 41$ millimètres ;

Longueur des aiguilles, 50 millimètres. On prendra 21 millimètres pour la distance du centre au pôle ;

Distance verticale, mesurée à l'intérieur, des deux parties horizontales du cadre, $ef = 5$ millimètres, *fig.* 1 ;

Grosseur du fil de cuivre, $\frac{3}{4}$ de millimètre ;

Grosseur du fil recouvert de soie, 1 millimètre ;

La distance de chacune des aiguilles à la couche moyenne est de 4 millimètres.

Supposons l'appareil réglé, les spires parallèles à l'aiguille en repos, et l'extrémité de celle-ci placée sur le zéro du cadran, et concevons qu'un courant *constant* traverse le circuit. Des forces naissent qui tendent à déplacer l'aiguille. Quel en est le point d'application, la direction, la grandeur?

Point d'application.

Chaque tour peut être considéré comme un circuit fermé. Or M. Ampère a démontré (*Mémoires de l'Institut*, tome VI, page 320) qu'un pareil circuit a sur chaque moitié d'un barreau aimanté, quelle que soit sa position, des actions élémentaires dont la résultante passe par le pôle. Nous nous bornons à rappeler ce théorème facile à établir et qui s'applique aux *deux aiguilles*.

Direction.

Bien que la résultante de toutes les forces qui sollicitent l'aiguille soit appliquée au pôle, cependant chacune des forces infinitésimales est appliquée *au milieu de l'élément du courant*, elle est de plus perpendiculaire au plan mené par le pôle et par cet élément. De là résulte évidemment que, si le pôle et le circuit tout entier sont dans un même plan, chaque force élémentaire, et par conséquent la résultante aussi, lui sera perpendiculaire.

Considérons donc ce qui se passe dans le cas d'une boussole des tangentes ordinaire. L'aiguille A, originairement en repos dans le plan de la boussole, est, au premier instant, chassée de sa position par une force qui lui est perpendiculaire. Quand elle est déviée, ou que son pôle n'est plus dans le plan du courant, pour que l'appareil méritât son nom, il faudrait que la résultante ne changeât ni de grandeur ni de direction, car alors en appelant cette force F, et G l'action magnétique de la terre sur A, on aurait pour l'équilibre

$$F \cos\theta = G \sin\theta,$$

d'où

$$\tang \theta = \frac{F}{G}.$$

La tangente des déviations θ serait proportionnelle à F, c'est-à-dire à l'action constante du courant. En réalité, quoiqu'on prenne l'aiguille très-courte pour atténuer l'erreur, ces conditions ne sont point remplies. La résultante diminue parce que le pôle s'éloigne moyennement du circuit; de plus sa direction change, elle devient oblique, tout en demeurant, vu la symétrie, contenue dans un plan horizontal perpendiculaire à celui de la boussole. En prenant pour axe des x l'intersection de ces deux plans et pour axe des y une perpendiculaire au dernier, la résultante peut être remplacée par deux composantes, l'une parallèle aux y, l'autre parallèle aux x.

Si le plan horizontal mené par l'aiguille ne partage pas le circuit en deux parties symétriques, ce qui a lieu infailliblement lorsqu'elle est extérieure, survient une troisième composante parallèle aux z ou verticale.

Il semble donc que dans le galvanomètre du thermomultiplicateur, la déviation des aiguilles, qui toutes deux sont très-longues et dont l'une est extérieure, devrait amener un notable changement dans la grandeur et la direction de la résultante. Il n'en est rien cependant, et nous verrons qu'entre certaines limites l'appareil remplit les conditions d'une boussole des tangentes avec une assez grande perfection.

Je dis d'abord que lorsque les aiguilles sont sur le zéro du cadran, la résultante des actions que *toutes les spires* exercent sur elles est perpendiculaire au plan méridien (*).

Il est vrai, comme on vient de le voir, l'action de chaque spire excentrique a deux composantes, l'une normale,

(*) On appellera *plan méridien* le plan vertical mené par les aiguilles en repos.

l'autre parallèle au plan méridien, et dans le cas de l'aiguille extérieure, celle-ci n'est pas horizontale; mais, si on groupe deux à deux des tours parallèles placés à même distance, l'un à droite, l'autre à gauche, les composantes normales subsisteront seules. En effet, prenons deux tours, de forme et de grandeur identiques, symétriquement placés, et supposons-les pour un instant traversés par des courants égaux et de *sens contraire;* si on considère sur chacun d'eux des éléments exactement symétriques, ils seront sollicités en leurs milieux par des forces de même grandeur, parfaitement symétriques, dont les directions viendront rencontrer le plan médian au même point : leurs projections sur ce plan se confondront. Si donc on décompose chacune de ces forces en deux autres dont l'une soit perpendiculaire au plan méridien et l'autre lui soit parallèle, celles-ci seront respectivement égales. Les composantes normales sont contraires, elles se détruiront; les autres composantes parallèles à un même plan et à une même droite dans ce plan sont de même sens, elles s'ajouteront. Si maintenant on renverse le sens de l'un des courants, ce qui ramène au cas réel, les deux composantes de l'une des forces changent de signe. Les composantes normales qui se détruisaient s'ajoutent, et celles qui s'ajoutaient se détruisent. Donc toutes les forces élémentaires prises deux à deux ont une résultante normale au plan méridien, et dès lors cela est aussi vrai de l'action totale des deux circuits, et de l'*action totale du paquet de fils tout entier*.

Je considère maintenant l'aiguille *déviée*. D'après les dimensions citées plus haut, son pôle ne cesse jamais, quel que soit l'écart, de demeurer caché sous les fils. On peut le supposer toujours dans le plan de l'un de 41 circuits. Si, par exemple, la déviation est de $19^\circ\,28'$ vers la droite, comme $21^{mi} \times \sin 19^\circ\,28' = 8^{mi}$, il se trouve sous le huitième fil compté à partir du méridien. Il reste douze fils à droite et vingt-huit fils à gauche. Je n'ai rien à ajouter pour mon-

trer que l'action sur les deux aiguilles des douze fils placés à droite et des douze fils placés symétriquement à gauche du pôle est normale au plan méridien; cela est évident d'après ce qui précède.

Quant aux fils de gauche, qui n'ont pas de symétriques, l'action de chacun d'eux sur l'aiguille intérieure peut être remplacée par une force normale, c'est-à-dire parallèle à la précédente, très-prépondérante, et par une force parallèle aux x.

Leur action sur l'aiguille extérieure a *de plus* une composante parallèle aux z. Cette dernière ne tend pas à faire tourner l'aiguille. Bien plus, les forces égales appliquées aux deux pôles sont de même sens, et tout se passe comme si le poids de l'aiguille était légèrement augmenté (*).

La force parallèle aux x n'est fournie que par les parties verticales du circuit, dont la hauteur est petite. Ajoutons que les actions des deux parties verticales sont opposées et se détruiraient exactement si le pôle en était également éloigné. Pour ce double motif, la force parallèle aux x agissant sur chaque aiguille est petite. Ce n'est pas tout : les parties verticales tendent, en agissant sur les deux aiguilles, à les faire tourner en sens contraire. Les forces parallèles aux x agissant sur l'une tendent à contre-balancer les forces parallèles aux x agissant sur l'autre. On concevra dès lors qu'on peut en faire abstraction, surtout lorsque le calcul numérique, indiqué plus loin, prouve que leur effet, même pour un écart de 35 degrés, atteint à peine la huit-centième partie de celui des forces normales.

(*) On reconnaîtra l'exactitude de cette proposition en remarquant : 1° que la composante verticale provient seulement de l'action des parties horizontales des circuits dissymétriques ; 2° que si l'on considère un de ces circuits en particulier, l'action du fil supérieur et celle du fil inférieur sont contraires ; 3° que la première est la plus grande, attendu que le fil supérieur est moins éloigné du pôle ; 4° que sa composante verticale est aussi plus grande, parce que sa direction fait un plus petit angle avec l'axe des z, et enfin que cette composante agit de haut en bas.

On peut conclure que, dans le galvanomètre de l'appareil de Melloni, les forces agissantes conservent, lorsque l'aiguille est déviée, presque rigoureusement une direction constante normale au plan méridien.

Grandeur des forces.

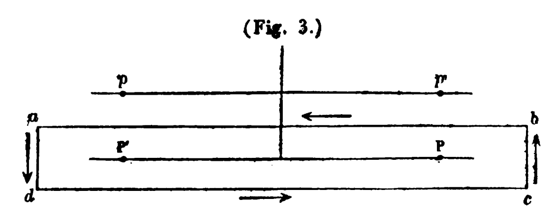
D'après la marche indiquée dans les pages précédentes, nous avons à calculer les forces Y et X; les secondes pour montrer qu'elles sont négligeables, les premières pour les introduire dans les équations du mouvement de l'aiguille.

Connaissant ces forces, on pourrait trouver leur moment, par rapport à l'axe de rotation, en faisant le produit $k(Y\cos\theta - X\sin\theta)$, θ désignant l'écart et $2k$ la distance des deux pôles de l'aiguille considérée.

Ce moment a été trouvé directement pour une boussole semblable, aux dimensions près, par M. Edouard Desains dans sa remarquable thèse pour le doctorat (1837) : des réductions inévitables ne nous permettaient pas de démêler dans ses résultats les valeurs de X et de Y. De plus, il dit expressément qu'il n'a pas traité le cas de l'aiguille astatique. Aussi nous allons reprendre la question en complétant la solution sur ce dernier point.

Soit pp' l'aiguille extérieure, *fig.* 3.

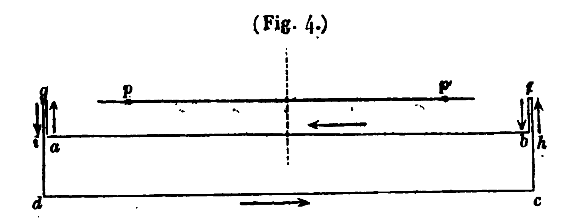
(Fig. 3.)



abcd est un circuit, pris dans la couche moyenne, et qui n'est pas nécessairement dans le méridien. On peut, sans altérer l'effet, supposer qu'aux points *a* et *b* on ajoute deux portions de circuit *agi*, *bfh*, *fig.* 4, s'élevant jusqu'au plan horizontal qui contient l'aiguille. Le courant suivra le

chemin *dchfbagid* ascendant en *hf* et en *ag*, descendant

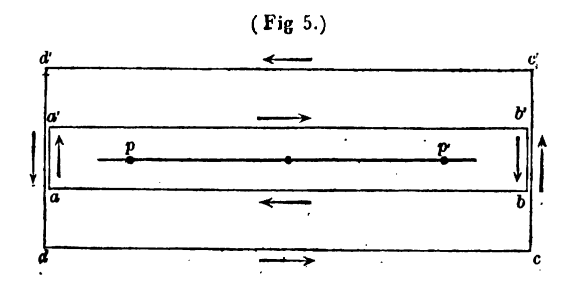
(Fig. 4.)



en *fb* et en *gi*, et si on s'arrange pour que les distances au pôle des fils *hf*, *fb*, etc., soient les mêmes, les actions des parties ajoutées seront respectivement nulles.

Si l'on sépare en *f* et *g* les deux demi-circuits et si on les complète, l'aiguille, *fig.* 5, se trouve sollicitée par les

(Fig 5.)



forces provenant des deux spires $abb'a'$, $dcc'd'$ traversées dans les parties parallèles par les courants contraires. On calculera l'action de l'une et de l'autre, on prendra la moitié de leur différence et on aura l'action de *abcd*, *fig.* 3, sur l'aiguille extérieure.

Dans le thermomultiplicateur, l'aiguille pp' est à 4 millimètres au-dessus de la couche moyenne, comme $P'P$ est à 4 millimètres au-dessous. L'action de $abb'a'$, *fig.* 5, sur pp' sera la même en *grandeur* et en *direction* que celle exercée sur $P'P$ par le circuit *dcba*, *fig.* 3. Pour avoir l'action totale sur le système astatique, il faudra, de trois

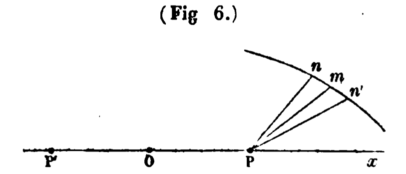
fois l'action du circuit réel sur l'aiguille intérieure, retrancher une fois l'action d'un circuit fictif ayant les dimensions de *dcc'd'*, *fig.* 5, et prendre la moitié du tout.

On n'a donc plus affaire qu'à une seule aiguille. Ses deux moitiés sont sollicitées à se mouvoir par des forces égales, parallèles et de sens contraire; il suffit de considérer l'une d'elles.

On prendra pour origine le pôle, pour axe des z une verticale passant par ce point, pour axe des x le prolongement de l'aiguille en repos, et pour axe des y une perpendiculaire à l'un et à l'autre, c'est-à-dire au plan méridien.

Supposons d'abord l'aiguille dans le plan du courant. D'après les lois connues, l'action de l'élément nn', *fig.* 6, sur OP est $\frac{\mu . i . \overline{nn'} . \sin \varepsilon}{\rho^2}$,

(Fig 6.)



en appelant

μ l'intensité magnétique de l'aiguille,
i l'intensité du courant,
ρ la distance Pm du pôle au milieu de nn',
Et ε l'angle nmP que fait ce rayon recteur avec l'élément.

On peut encore l'écrire

$$\frac{\mu . i . \overline{nn'} . \rho \sin \varepsilon}{\rho^3}$$

ou

$$\frac{\mu . i \times 2 \text{ surface } Pnn'}{\rho^3}$$

ou

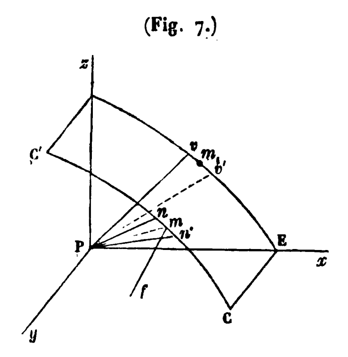
(1) $$\frac{\mu.i.\rho^2 d\omega}{\rho^3} = \frac{\mu.i.d\omega}{\rho},$$

en appelant ω l'angle formé par P*m* avec une ligne fixe telle que P*x* ou P*z*.

Passons immédiatement à l'action d'un courant parallèle au plan méridien sur l'aiguille placée dans ce dernier plan.

Soit CC′, *fig.* 7, le courant dont nous parlons situé à une

(Fig. 7.)



distance CE $= p$ du plan méridien. La force *mf* perpendiculaire à P*nn′* a pour valeur

$$\frac{\mu.i \times 2 \text{ surface } Pnn'}{t^3},$$

en posant P*m* $= t$.

Pour avoir la composante parallèle aux y, il faut multiplier cette force par le cosinus de l'angle que fait *mf* avec P*y*, ou, ce qui revient au même, de l'angle compris entre le plan P*nn′* et le plan des *xz*, ou remplacer dans l'expression ci-dessus P*nn′* par sa projection sur ce plan coordonné.

On a donc, en désignant la composante élémentaire

par dY,

$$dY = \frac{\mu . i . 2 \text{ surface } Pvv'}{t^3} = \frac{\mu . i . \rho^2 d\omega}{t^3}.$$

$\rho = Pm_1$ projection de Pm, et ω est l'angle formé par ρ avec une ligne fixe. On a

$$\begin{aligned} \rho^2 &= x^2 + z^2, \\ t^2 &= x^2 + z^2 + y^2 \\ &= x^2 + z^2 + p^2 \\ &= \rho^2 + p^2, \end{aligned}$$

car y est constant et égal à p pour tous les points du circuit.

$$(2) \qquad dY = \frac{\mu . i . \rho^2 d\omega}{(p^2 + \rho^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

En faisant $p = 0$, on retombe sur l'équation (1).

Il faudra exprimer ρ en fonction de ω et intégrer de 0 à 2π si ρ est une fonction continue de ω. Dans le cas contraire on donnera à cet angle une origine et des limites convenables pour chaque partie discontinue, par exemple pour chaque côté du cadre rectangulaire. Du reste, ρ se présentera toujours ici sous la forme

$$\rho = \frac{M}{\cos \omega};$$

on aura

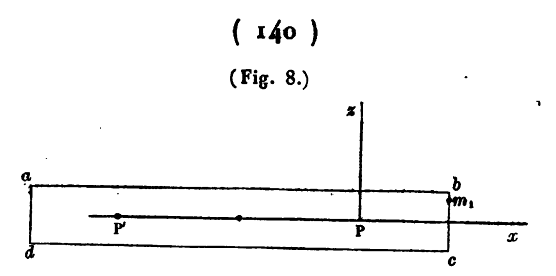
$$dY = \frac{\mu . i . M^2 . \cos \omega \, d\omega}{(M^2 + p^2 - p^2 \sin^2 \omega)^{\frac{3}{2}}},$$

dont l'intégrale générale est

$$\mu . i . \frac{M^2}{(M^2 + p^2)} \cdot \frac{\sin \omega}{\sqrt{M^2 + p^2 \cos^2 \omega}}.$$

Soient 2σ la longueur ab, *fig.* 8,
2δ la hauteur bc,
$2k$ la distance $P'P$.

(Fig. 8.)



Pour les éléments pris sur un côté vertical parallèle à bc on a

$$\mathrm{P}m_1 = \rho = \frac{\sigma - k}{\cos\omega},$$

$$m_1\mathrm{P}x = \omega;$$

l'action de ce côté est

$$\mu.i(\sigma - k)^2 \int_{\omega'}^{\omega''} \frac{\cos\omega\, d\omega}{[(\sigma - k)^2 + p^2 - p^2 \sin^2\omega]^{\frac{3}{2}}}$$

qui est égale à

$$\frac{\mu.i(\sigma - k)^2}{p^2 + (\sigma - k)^2}\left[\frac{\sin\omega''}{\sqrt{(\sigma - k)^2 + p^2\cos^2\omega''}} - \frac{\sin\omega'}{\sqrt{(\sigma - k)^2 + p^2\cos^2\omega'}}\right],$$

$$\omega'' = b\mathrm{P}x, \quad \operatorname{tang}\omega'' = \frac{\delta}{\sigma - k},$$

$$\sin\omega'' = \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + (\sigma - k)^2}}, \quad \cos^2\omega'' = \frac{(\sigma - k)^2}{\delta^2 + (\sigma - k)^2},$$

$$\omega' = -c\mathrm{P}x, \quad \operatorname{tang}\omega' = \frac{-\delta}{\sigma - k},$$

$$\sin\omega' = \frac{-\delta}{\sqrt{\delta^2 + (\sigma - k)^2}}, \quad \cos^2\omega' = \frac{(\sigma - k)^2}{\delta^2 + (\sigma - k)^2}.$$

Substituant et réduisant, on trouve

$$(3) \qquad 2\mu.i.\frac{(\sigma - k)}{p^2 + (\sigma - k)^2}\cdot\frac{\delta}{\sqrt{p^2 + \delta^2 + (\sigma - k)^2}}.$$

L'action du côté vertical opposé du même circuit s'obtient

en changeant $\sigma - k$ en $\sigma + k$, elle est

$$(4) \qquad 2\mu.i.\frac{\sigma+k}{p^2+(\sigma+k)^2}\cdot\frac{\delta}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma+k)^2}}.$$

Pour les portions horizontales, en comptant l'angle ω à partir de Pz, on a

$$\rho = \frac{\delta}{\cos\omega}.$$

Les limites ω_1 et ω_2 entre lesquelles il faut prendre l'intégrale générale sont

$$\omega_2 = a\mathrm{P}z, \quad \omega_1 = -z\mathrm{P}b,$$

$$\operatorname{tang}\omega_2 = \frac{\sigma+k}{\delta}, \quad \sin\omega_2 = \frac{\sigma+k}{\sqrt{\delta^2+(\sigma+k)^2}},$$

$$\cos^2\omega_2 = \frac{\delta^2}{\delta^2+(\sigma+k)^2},$$

$$\operatorname{tang}\omega_1 = \frac{-(\sigma-k)}{\delta}, \quad \sin\omega_1 = \frac{-(\sigma-k)}{\sqrt{\delta^2+(\sigma-k)^2}},$$

$$\cos^2\omega_1 = \frac{\delta^2}{\delta^2+(\sigma-k)^2}.$$

En substituant et réduisant on trouve pour l'action des deux côtés parallèles à ab et à cd

$$(5) \quad 2\mu.i.\frac{\delta}{p^2+\delta^2}\left[\frac{\sigma-k}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma-k)^2}}+\frac{\sigma+k}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma+k)^2}}\right],$$

qu'on obtiendrait en remplaçant dans (3) et (4) respectivement $\sigma - k$ et $\sigma + k$ par δ et réciproquement.

L'action d'un circuit (p) déterminé, placé à une distance p du plan méridien, sur l'aiguille intérieure située dans ce plan est

$$(6) \qquad 2\mu.i.\delta.\left\{\begin{aligned} &\frac{\sigma-k}{p^2+(\sigma-k)^2}\cdot\frac{1}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma-k)^2}} \\ &+\frac{\sigma+k}{p^2+(\sigma+k)^2}\,\frac{1}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma+k)^2}} \\ &+\frac{\sigma-k}{p^2+\delta^2}\,\frac{1}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma-k)^2}} \\ &+\frac{\sigma+k}{p^2+\delta^2}\,\frac{1}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma+k^2)}} \end{aligned}\right\}$$

$$= 2\mu.i.f(\delta, p, \sigma-k, \sigma+k).$$

L'action du courant fictif, dont nous avons parlé, s'obtiendra en remplaçant δ par 3δ. On prend ensuite la demi-différence indiquée, il vient pour la résultante totale des forces provenant du circuit (p) sur le système astatique :

$$(7) \qquad \mu.i[3f.(\delta, p, \sigma-k, \sigma+k) - f(3\delta, p, \sigma-k, \sigma+k)].$$

En substituant les valeurs numériques convenables

$$\delta = 4, \quad \sigma = 34, \quad k = 21, \quad \sigma - k = 13, \quad \sigma + k = 55,$$

et pour p successivement tous les nombres 1, 2, 3..... 20, doublant la somme et ajoutant la valeur qui correspond à $p = 0$, on a l'action φ du paquet de fils moyen. Pour les deux autres couches elle devient

$$\varphi + \frac{d\varphi}{d\sigma}d\sigma + \frac{d\varphi}{d\delta}d\delta + \text{termes du second ordre, etc.},$$

$$\varphi - \frac{d\varphi}{d\sigma}d\sigma - \frac{d\varphi}{d\delta}d\delta + \text{termes du second ordre, etc.}$$

L'action des trois couches, égale à 3φ + des termes du second ordre, sera réduite sans aucune erreur appréciable à 3φ, c'est-à-dire à 3 fois celle de la couche moyenne, ce qui revient à supposer une intensité triple au courant qui la traverse.

Mettre en nombre 20 fois la formule (6) pour l'aiguille intérieure, 20 fois pour l'aiguille extérieure, et recommencer une opération analogue pour les diverses positions

de l'aiguille, est un travail des plus pénibles. On peut l'éviter et remplacer tous ces calculs par une intégration.

Dans ce qui précède on a regardé le courant comme concentré au milieu de chacun des fils qui le transmet, et implicitement supposé que, s'il en résultait un changement d'action, la constante i se modifiait de manière que l'effet du courant idéal fût égal à celui du courant réel. On peut tout aussi bien, et par une opération mentale inverse, supposer que les couches de fils discontinus se transforment en une sorte de ruban ou conducteur continu de même épaisseur, avec cette condition que chaque tranche comprise entre deux plans parallèles au plan méridien et distants entre eux de 1 millimètre agisse exactement comme le fil auquel on la substitue. La quantité entre parenthèses dans (6) devient une fonction continue de p. On peut donc, pour avoir d'un seul coup la moitié de l'action totale, multiplier par dp et intégrer de $p = 0$ à $p = 20,5$ si on a 41 fils. On aura en définitive calculé l'intégrale double

$$\mu . i . \int_0^{p'} dp \int_{\omega'}^{\omega''} \frac{\rho^2 d\omega}{(p^2 + \rho^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Mais p est une variable parfaitement indépendante de ω ; on peut intervertir l'ordre des intégrations, ce qui donne des résultats infiniment plus simples

$$\int_0^{p'} \frac{\rho^2 dp}{(p^2+\rho^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{p'}{\sqrt{p'^2 + \rho^2}}.$$

On se dispensera d'écrire l'accent de p'.

De là

$$\mu . i . \int d\omega \int_0^p \frac{\rho^2 dp}{(p^2+\rho^2)^{\frac{3}{2}}} = \mu . i \int \frac{p d\omega}{\sqrt{p^2 + \rho^2}}.$$

On donne comme plus haut à ρ les valeurs de la forme $\frac{\mathrm{M}}{\cos \omega}$

$$\mu . i \int \frac{p . \cos \omega\, d\omega}{\sqrt{\mathrm{M}^2 + p^2 - p^2 \sin^2 \omega}} = \mu . i . \operatorname{arc}\left(\sin = \frac{p \sin \omega}{\sqrt{\mathrm{M}^2 + p^2}}\right).$$

Quand on a substitué les valeurs de $\sin\omega''$, $\sin\omega'$, $\sin\omega_2$, $\sin\omega_1$, on trouve

$$(8)\quad \left\{\begin{array}{l} 2\mu i\left\{\begin{array}{l}\text{arc}\left[\sin=\dfrac{p}{\sqrt{p^2+(\sigma-k)^2}}\times\dfrac{\delta}{\sqrt{\delta^2+(\sigma-k)^2}}\right]\\ +\text{arc}\left[\sin=\dfrac{p}{\sqrt{p^2+(\sigma+k)^2}}\times\dfrac{\delta}{\sqrt{\delta^2+(\sigma+k)^2}}\right]\end{array}\right\}\\ +2\mu i\left\{\begin{array}{l}\text{arc}\left[\sin=\dfrac{p}{\sqrt{p^2+\delta^2}}\times\dfrac{\sigma-k}{\sqrt{\delta^2+(\sigma-k)^2}}\right]\\ +\text{arc}\left[\sin=\dfrac{p}{\sqrt{p^2+\delta^2}}\times\dfrac{\sigma+k}{\sqrt{\delta^2+(\sigma+k)^2}}\right]\end{array}\right\}\end{array}\right.,$$

les deux premiers termes représentant l'action des parties verticales et les deux derniers celle des parties horizontales des circuits.

Avec les valeurs

$$\delta=4,\quad \sigma=34,\quad k=21,\quad p=20,5,$$

on trouve

$$2\mu.i.(\text{arc }14^\circ 23'+\text{arc }1^\circ 27'+\text{arc }69^\circ 44'+\text{arc }78^\circ 12')$$
$$=2\mu i\text{ arc }163^\circ 46'=2\mu i\times 2,85827,$$

et en doublant $2\mu.i.5,71654$ pour l'action du paquet de 41 fils sur l'aiguille intérieure. Quant à l'aiguille extérieure, on trouvera l'action du courant fictif en substituant

$$\delta=12,\quad \sigma=34,\quad k=21,$$

il vient

$$2\mu.i(\text{arc }34^\circ 57'+\text{arc }4^\circ 16'+\text{arc }39^\circ 21'+\text{arc }57^\circ 29')$$
$$=2\mu.i\text{ arc }136^\circ 3'=2\mu i\times 2,37452,$$

et en doublant

$$2\mu i.4,74904.$$

On a donc pour la résultante agissant sur le système asta-

tique

$$\mu.i(3 \times 5,71654 - 4,74904) = \mu.i \times 12,40058 \text{ (*)},$$

ou, en mettant en évidence l'action sur chaque aiguille à part,

$$(9) \qquad \mu.i \times 2 \times 5,71654 + \mu.i \times 0,9675.$$

Désignons la somme des quatre arcs (8) multipliée par μi par $F(\delta, p, \sigma - k, \sigma + k)$, la résultante des actions exercées sur le système astatique est

$$(10) \quad \varphi = 3F(\delta, p, \sigma - k, \sigma + k) - F(3\delta, p, \sigma - k, \sigma + k).$$

En donnant successivement à k différentes valeurs sans changer σ et δ, on trouve :

Pour $k = 0, \quad \varphi = \mu.i \times 12,379,$
$k = 15, \quad \varphi = \mu.i \times 12,387,$
$k = 18, \quad \varphi = \mu.i \times 12,394,$
$k = 21, \quad \varphi = \mu.i \times 12,400,$
$k = 26, \quad \varphi = \mu.i \times 12,42.$

La distance du pôle au centre du circuit ne modifie donc pas sensiblement l'action du courant, et on peut regarder le moment de rotation comme proportionnel à k. C'est ainsi qu'on a dû prendre les aiguilles aussi longues que possible pour rendre l'appareil plus sensible. Il est vrai, on perd quelque peu en régularité, parce que, pour une même dé-

(*) En calculant l'action de la couche pour laquelle

$$\left.\begin{array}{ll} \delta = 3 & \sigma = 33 \\ \delta = 4 & \sigma = 34 \\ \delta = 5 & \sigma = 35 \end{array}\right\}, \text{ on trouve } \left\{\begin{array}{l} 12,492 \\ 12,400 \\ 12,270 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{Moyenne.} \\ 12,39 \times \mu\, i. \end{array}$$

Ceci s'accorde avec ce qui a été dit plus haut, qu'on peut remplacer l'action des trois couches par trois fois celle de la couche intermédiaire.

Remarquons aussi que pour $p = \infty$ l'expression (8) devient

$$4\pi.\mu i = 12,56 \times \mu i,$$

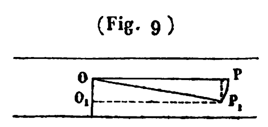
et que l'action sur l'aiguille extérieure se réduit à zéro.



viation angulaire, le pôle se trouve transporté plus loin de la section méridienne.

Action sur l'aiguille déviée. — Quand l'aiguille sort du plan méridien, le pôle P, *fig.* 9, prend la position P_1, dont

(Fig. 9)

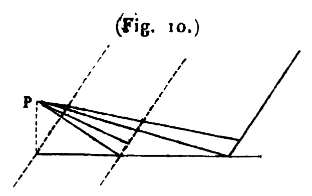


la distance $O_1 P_1$ à la ligne horizontale OO_1, menée par les centres de tous les circuits, est plus petite que OP et égale à $k \cos \theta$. Ceci importe peu, comme on vient de le voir, et si, pour toutes les positions des pôles, il se trouvait toujours un même nombre de fils à droite et à gauche, la résultante serait comprise entre $\mu . i \times 12,4$ et $\mu . i \times 12,379$. La diminution est en réalité beaucoup plus forte, parce que si P vient se placer sous le circuit, situé à droite à une distance $k \sin \theta = m$ du plan méridien, il a $20 - m$ fils à droite, $20 + m$ fils à gauche; et, en définitive, m fils dont les plans étaient en moyenne à une distance de $20 - \frac{1}{2} m$ millimètres, ont été remplacés par m fils dont les plans sont à une distance moyenne de $20 + \frac{1}{2} m$ millimètres. Ce changement amène tout à la fois une diminution dans les forces élémentaires qui sont une fonction de la distance, et aussi dans le cosinus par lequel il faut multiplier chacune d'elles pour avoir la composante normale au plan méridien. Il est clair en effet que, lorsqu'on éloigne le circuit, la force, perpendiculaire au plan mené par le pôle et par l'élément, tend à devenir parallèle au plan méridien (*voir* la *fig.* 10 qui représente une coupe faite par le pôle perpendiculairement à la direction du courant).

Le changement de grandeur des composantes provenant d'un changement d'obliquité est aussi très-nécessaire à con-

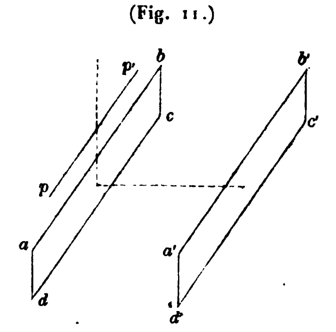
sidérer, si l'on veut se rendre compte du rôle de l'aiguille

(Fig. 10.)



supérieure. Les parties *ab*, *a'b'* etc., *fig* 11, tendent à la faire

(Fig. 11.)



tourner dans le même sens que l'aiguille intérieure; les parties *bcda*, *b'c'd'a'*, etc., en sens contraire.

Le calcul montre qu'avec les dimensions adoptées pour l'appareil, un courant *a'b'c'd' a'*, placé à une distance $bb' = 6$ millimètres environ, ne tendrait à faire tourner *pp'* ni dans un sens ni dans l'autre. A partir du septième fil à droite et à gauche, les nouveaux tours tendent à faire tourner les deux aiguilles en sens contraire; toutefois l'action des circuits éloignés, tant que leur nombre est fini, ne détruit jamais complétement celle des plus voisins, et il reste toujours, même sur l'aiguille supérieure, une résultante définitive qui tend à la faire tourner dans le sens que ceux-ci déterminent. Avec 41 fils, on a vu que l'action sur cette aiguille n'est déjà plus qu'une fraction de l'effet total marqué par $\frac{0,967}{12,400} = \frac{1}{13}$.

Mais revenons à l'aiguille déviée. Pour calculer la résultante des forces qui la sollicitent, il faudrait régulièrement mettre dans l'expression (10) $O_1 P_1 = k \cos\theta$, *fig.* 9, au lieu de $OP = k$, et prendre d'abord $p = 20,5 - k \sin\theta$ (*), ce qui donnerait l'action du paquet de fils de droite, puis $p = 20,5 + k \sin\theta$, ce qui donnerait l'action du paquet de gauche. Mais le changement de k en $k \cos\theta$ étant inutile, tout se réduit, si l'on a une fois pour toutes calculé l'action individuelle des courants placés à des distances croissant de 1 à 34 millimètres par exemple, à additionner l'action des $20,5 - m$ fils de droite et des $20,5 + m$ fils de gauche.

Le tableau suivant contient les résultats numériques annoncés.

(*) On suppose la moitié du circuit sous lequel est placé le pôle à droite et la moitié à gauche. Le diamètre extérieur de chaque fil est de 1 millimètre.

NOMBRE DES FILS.	MOITIÉ de l'action exercée sur l'aiguille intérieure. $\delta = 4$	MOITIÉ de l'action du circuit fictif sur l'aiguille extérieure. $\delta = 12$	ACTION sur l'aiguille extérieure.	ACTION SUR LE SYSTÈME DES DEUX AIGUILLES.
0,5	$\mu.i$ 0,256114	$\mu.i$ 0,099347	$\mu.i$ 0,156767	$\mu.i \times$ (0,512228 + 0,156767) = $\mu.i$ 0,668995
1,5	0,73873	0,29656	0,44217	(1,47746 + 0,44217) = $\mu.i$ 1,9196
2,5	1,15037	0,48945	0,66093	(2,30074 + 0,66093) = $\mu.i$ 2,9617
3,5	1,48134	0,67549	0,80585	(2,96268 + 0,80585) = $\mu.i$ 3,7685
4,5	1,74144	0,85267	0,88877	(3,48288 + 0,88877) = $\mu.i$ 4,3716
5,5	1,94566	1,01955	0,92611	(3,89132 + 0,92611) = $\mu.i$ 4,8174
6,5	2,10756	1,17525	0,93231	(4,21512 + 0,93231) = $\mu.i$ 5,1474
7,5	2,23762	1,31941	0,91821	(4,47524 + 0,91821) = $\mu.i$ 5,3935
8,5	2,34359	1,45208	0,89151	(4,68718 + 0,89151) = $\mu.i$ 5,5787
9,5	2,43106	1,57363	0,85743	(4,86212 + 0,85743) = $\mu.i$ 5,7195
10,5	2,50416	1,68474	0,81942	(5,00832 + 0,81942) = $\mu.i$ 5,8277
11,5	2,56591	1,78589	0,78002	(5,13182 + 0,78002) = $\mu.i$ 5,9118
12,5	2,61858	1,87798	0,74060	(5,23716 + 0,74060) = $\mu.i$ 5,9778
13,5	2,66390	1,96177	0,70213	(5,32780 + 0,70213) = $\mu.i$ 6,0299
14,5	2,70321	2,03805	0,66516	(5,40642 + 0,66516) = $\mu.i$ 6,0716
15,5	2,73753	2,10753	0,63000	(5,47506 + 0,63000) = $\mu.i$ 6,1051
16,5	2,76772	2,17090	0,59682	(5,53544 + 0,59682) = $\mu.i$ 6,1323
17,5	2,79442	2,22877	0,56565	(5,58884 + 0,56565) = $\mu.i$ 6,1545
18,5	2,81816	2,28171	0,53645	(5,63632 + 0,53645) = $\mu.i$ 6,1728
19,5	2,83938	2,33022	0,50916	(5,67876 + 0,50916) = $\mu.i$ 6,1879
20,5	2,85843	2,37476	0,48367	(5,71686 + 0,48367) = $\mu.i$ 6,200
21,5	2,87561	2,41573	0,45988	$\mu.i \times$ (5,75122 + 0,45988) = $\mu.i$ 6,2111
22,5	2,89119	2,45349	0,43770	(5,78238 + 0,43770) = $\mu.i$ 6,2201
23,5	2,90534	2,48836	0,41698	(5,81068 + 0,41698) = $\mu.i$ 6,2276
24,5	2,91825	2,52063	0,39762	(5,83650 + 0,39762) = $\mu.i$ 6,2341
25,5	2,93007	2,55054	0,37953	(5,86014 + 0,37953) = $\mu.i$ 6,2397
26,5	2,94091	2,57831	0,36260	(5,88182 + 0,36260) = $\mu.i$ 6,2444
27,5	2,95090	2,60416	0,34674	(5,90180 + 0,34674) = $\mu.i$ 6,2485
28,5	2,96011	2,62824	0,33187	(5,92022 + 0,33187) = $\mu.i$ 6,2521
29,5	2,96865	2,65073	0,31792	(5,93730 + 0,31792) = $\mu.i$ 6,2552
30,5	2,97657	2,67175	0,30482	(5,95314 + 0,30482) = $\mu.i$ 6,2579
31,5	2,98393	2,69145	0,29248	(5,96786 + 0,29248) = $\mu.i$ 6,2603
32,5	2,99079	2,70992	0,28087	(5,98158 + 0,28087) = $\mu.i$ 6,2624
33,5	2,99720	2,72727	0,26993	(5,99440 + 0,26993) = $\mu.i$ 6,2643

Applications du tableau précédent.

Action quand l'aiguille est au zéro :

C'est deux fois celle des 20,5 fils $= \mu i \times 12,40$
$= \mu i (11,433 + 0,967)$.

Quand la déviation est 11° et le pôle sous le quatrième fil, il a

fils			
16,5	à droite..	$\mu i . 6,1323$	$= \mu i \times 12,366$
24,5	à gauche.	$\mu i . 6,2341$	$= \mu i \times (11,372 + 0,994)$.
		12,366	

Quand la déviation est 16° 36′ et le pôle sous le sixième fil, il a

fils			
14,5	à droite..	$\mu i . 6,0716$	$= \mu i \times 12,316$
26,5	à gauche.	$\mu i . 6,2444$	$= \mu i \times (11,288 + 1,027)$.
		12,316	

On trouve de la même manière,

Déviation.	Pôle sous	Action totale.
19° 28′	7ᵉ fil	$\mu i \times 12,278 = \mu i (11,230 + 1,048)$,
22° 23′	8ᵉ fil	$\mu i \times 12,230 = \mu i (11,157 + 1,073)$,
25° 22′	9ᵉ fil	$\mu i \times 12,167 = \mu i (11,069 + 1,098)$,
28° 26′	10ᵉ fil	$\mu i \times 12,085 = \mu i (10,961 + 1,124)$,
34° 51′	12ᵉ fil	$\mu i \times 11,84 = \mu i (10,669 + 1,172)$,
38° 15′	13ᵉ fil	$\mu i \times 11,66 = \mu i (10,469 + 1,188)$.

En distinguant dans la dernière colonne les actions sur les deux aiguilles, on a voulu montrer l'effet compensateur de l'aiguille supérieure (*).

(*) En donnant à *cette aiguille* une longueur plus grande, 70 millimètres par exemple, de sorte que pour elle on eût $k = 30$ millimètres, on trouverait l'action à 19° 28′ $= \mu i (11,230 + 1,12)$. Cette disposition, qu'on rencontre dans quelques appareils, est donc un peu plus avantageuse et les rapproche davantage d'une boussole des tangentes parfaite.

D'après ce qui a été dit plus haut sur la diminution de force provenant de l'éloignement et de l'obliquité, on pourrait être surpris de voir l'action sur cette aiguille croître avec la déviation. Rien de plus simple néanmoins. Nous avons vu que tous les circuits ajoutés au delà du sixième tendent à diminuer la force qui détermine son mouvement effectif; en transportant donc un certain nombre d'entre eux à une plus grande distance, on diminue leur influence, et on fait prédominer davantage l'action des circuits voisins.

Composante parallèle aux x. — Cette composante est absolument négligeable même à 35 degrés d'écart, car elle n'est que le $\frac{1}{500}$ ou $\frac{1}{600}$ de la force normale et de plus agit par un bras de levier plus court.

En appelant u la projection du rayon vecteur sur le plan des yz, la composante élémentaire est

$$\mu . i \frac{u^2 d\omega'}{(u^2+x^2)^{\frac{3}{2}}}, \quad u=\frac{p}{\cos\omega'},$$

x est constant et égal, soit à $\sigma - k'$, soit à $\sigma + k'$,

$$k' = k\cos\theta.$$

En intégrant, il vient pour l'action des parties verticales d'*un circuit* sur l'aiguille intérieure,

$$2\mu . i \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{p}{p^2+(\sigma-k')^2} \cdot \dfrac{\delta}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma-k')^2}} \\ -\dfrac{p}{p^2+(\sigma+k')^2} \cdot \dfrac{\delta}{\sqrt{p^2+\delta^2+(\sigma+k')^2}} \end{array} \right\} = X_1.$$

Pour l'aiguille extérieure il faut remplacer δ par 3δ, etc.

On a calculé séparément ces actions pour les 14 fils qui restent sans symétriques lorsque la déviation est 19° 28′, et on a trouvé

$$\mu i (3 \times 0,06798 - 0,18354) = \mu i . 0,0204.$$

On a repété cette opération pour les 24 fils sans symétri-

ques quand la déviation est 34° 51′; on a trouvé

$$\mu i(3 \times 0,09089 - 0,2463) = \mu i . 0,02636.$$

Graduation théorique du galvanomètre.

Sous l'influence d'un courant constant l'aiguille finit par prendre une position d'équilibre stable. La grandeur de la déviation croît avec l'énergie du courant. Nous avons présentement tous les éléments nécessaires pour trouver la relation entre la cause et l'effet.

Appelons μ l'intensité magnétique de la plus forte des deux aiguilles, μ' celle de la plus faible.

La fraction $\frac{\mu - \mu'}{\mu}$ est rarement supérieure à $\frac{1}{350}$ et descend à $\frac{1}{1500}$ quand l'appareil est très-délicat. Car j'ai vu l'une des aiguilles seule faire, sous l'influence de la terre, trente-sept à trente-huit *oscillations complètes* en *une minute*, tandis que le système plus ou moins astatique en fait une, une et demie, deux. Soient G la force magnétique de la terre, i, i', i'', etc., les intensités du courant. On a

$G(\mu - \mu') \sin 1^\circ = k\mu i \cos 1^\circ$. $k\mu i = 12,40\,\mu i$.	Rapports des forces, ou graduation d'après les calculs précédents.	Rapports si les forces étaient proportionnelles aux tangentes des déviations.
De là tang $1^\circ = \frac{12,40\,\mu i}{G(\mu - \mu')}$	D'où $\frac{i'}{i} = \frac{12,40}{12,366} \cdot \frac{\text{tang } 11^\circ}{\text{tang } 1^\circ} = 11,167$	$\frac{\text{tang } 11^\circ}{\text{tang } 1^\circ} = 11,13$
De même tang $11^\circ = \frac{12,366\,\mu i'}{G(\mu - \mu')}$	$\frac{i''}{i} = \frac{12,40}{12,316} \cdot \frac{\text{tang } 16^\circ 36'}{\text{tang } 1^\circ} = 17,195$	$\frac{\text{tang } 16^\circ 36'}{\text{tang } 1^\circ} = 17,08$
tang $16^\circ 36' = \frac{12,316\,\mu i''}{G(\mu - \mu')}$	$\frac{i'''}{i} = \frac{12,40}{12,27} \cdot \frac{\text{tang } 19^\circ 28'}{\text{tang } 1^\circ} = 20,464$	$\frac{\text{tang } 19^\circ 28'}{\text{tang } 1^\circ} = 20,25$
tang $19^\circ 28' = \frac{12,27\,\mu i'''}{G(\mu - \mu')}$	$\frac{i^{\text{IV}}}{i} = \frac{12,40}{12,23} \cdot \frac{\text{tang } 22^\circ 23'}{\text{tang } 1^\circ} = 23,90$	$\frac{\text{tang } 22^\circ 23'}{\text{tang } 1^\circ} = 23,6$
tang $22^\circ 23' = \frac{12,23\,\mu i^{\text{IV}}}{G(\mu - \mu')}$	$\frac{i^{\text{V}}}{i} = \frac{12,40}{12,167} \cdot \frac{\text{tang } 25^\circ 22'}{\text{tang } 1^\circ} = 27,68$	$\frac{\text{tang } 25^\circ 22'}{\text{tang } 1^\circ} = 27,16$
tang $25^\circ 22' = \frac{12,167\,\mu i^{\text{V}}}{G(\mu - \mu')}$	$\frac{i^{\text{VI}}}{i} = \frac{12,40}{12,08} \cdot \frac{\text{tang } 28^\circ 26'}{\text{tang } 1^\circ} = 31,828$	$\frac{\text{tang } 28^\circ 26'}{\text{tang } 1^\circ} = 31,01$
tang $28^\circ 26' = \frac{12,08\,\mu i^{\text{VI}}}{G(\mu - \mu')}$	$\frac{i^{\text{VII}}}{i} = \frac{12,40}{11,84} \cdot \frac{\text{tang } 34^\circ 31'}{\text{tang } 1^\circ} = 41,78$	$\frac{\text{tang } 34^\circ 31'}{\text{tang } 1^\circ} = 39,4$
tang $34^\circ 51' = \frac{11,84\,\mu . i^{\text{VII}}}{G(\mu - \mu')}$		

La première colonne peut aussi s'écrire

$$i = fG,$$
$$i' = f'G,$$
$$i'' = f''G,$$

$f, f' f''$ étant des fractions connues.

Chacune de ces intensités dépend donc de l'action terrestre et de l'état magnétique des deux aiguilles qu'on peut déterminer en les faisant osciller successivement seules et accouplées; mais le rapport des intensités à celle du courant produisant une déviation de 1 degré, c'est-à-dire en définitive la table de graduation est indépendante de μ, μ' et G. Ceci paraît propre à rassurer les personnes qui croient qu'une table de cette espèce ne peut servir que pour le jour où elle a été faite, à cause des variations soit dans le magnétisme terrestre, soit dans l'aimantation des aiguilles.

Il serait facile de multiplier les déterminations numériques inscrites dans le tableau précédent et d'en déduire les forces correspondant à tous les degrés d'écart. Celles qui s'y trouvent suffisent pour montrer que la proportionnalité entre les forces et les déviations ne se soutient pas longtemps, et la manière même dont elle est altérée progressivement rend la graduation expérimentale plus difficile. En admettant, par exemple, pour trouver l'erreur des déviations *fixes* supérieures à 20 degrés que, jusqu'à ce terme ou même jusqu'à 12 ou 15 degrés, la proportionnalité subsiste, on commet déjà une erreur qui atténue et rend moins appréciables celles qu'il s'agit d'obtenir. Sous ce rapport la graduation théorique a un certain avantage et peut être utile pour guider dans la graduation expérimentale. On voit, en effet, qu'il vaut mieux prendre comme première approximation la proportionnalité entre les forces et les tangentes des écarts, et que jusque vers 30 degrés cette approximation est peu éloignée de la vérité.

Pile thermo-électrique.

Je n'ai rien à dire sur la disposition bien connue des couples bismuth et antimoine. On sait qu'en plongeant les soudures de rang pair et celles de rang impair dans deux bains à températures diverses et invariables, on fait naître dans le fil qui ferme le circuit un courant constant, comme la différence de température, et qui lui est proportionnel (*voir* le Mémoire de M. Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, ann. 1829, t. XLI, p. 360 et suiv.). Dans l'application de ces principes à la chaleur rayonnante, l'un des systèmes de soudure est préservé de tout rayonnement par une enveloppe métallique, l'autre reçoit l'impression progressivement croissante d'une source de chaleur. Au bout d'un temps plus ou moins long, la face échauffée prend un excès de température stationnaire sur la température de l'enceinte. Concevons qu'on attende ce moment pour fermer le circuit. Les conditions que j'ai supposées dans la discussion précédente, relativement à la constance du courant, étant exactement remplies, son intensité et par suite la différence de température stationnaire des deux faces de la pile seront déterminées par la déviation fixe du galvanomètre. Nous aurons un thermomètre différentiel ordinaire rendu très-imparfait par la lenteur qu'amèneront les deux temps de l'opération. On prévient cet inconvénient fort grave en rendant les deux actions concomitantes ; mais alors il reste à expliquer le mouvement de l'aiguille écartée du zéro par une force accélératrice variable, et à reconnaître s'il existe quelque relation entre l'intensité de la source et la grandeur des maxima et minima successifs.

Échauffement progressif d'un thermomètre noirci soumis à l'influence d'une source constante dans une enceinte à température invariable T_0.

On peut énoncer ce premier théorème :

Le progrès de l'échauffement du thermomètre se fait par

les mêmes degrés et dans le même temps que s'il était placé dans une enceinte portée tout entière à la température stationnaire T, qu'il atteint sous l'influence de la source.

Dans le vide, T pourrait être quelconque. Dans l'air il faut se borner aux cas où $T - T_0$ est assez petite pour que la loi de Newton soit applicable. Ceci ne fera pas difficulté pour l'extension à la pile thermo-électrique, car l'échauffement de sa face antérieure est toujours très-faible et, le plus souvent sans aucun doute, ne surpasse pas une fraction de degré; on restera donc, dans ce cas, bien au-dessous des limites qu'il ne faut pas franchir.

Prenons d'abord le thermomètre dans l'enceinte à T_0 degrés et soit Q la quantité de chaleur que la source lui envoie dans l'unité de temps et qu'on suppose absorbée en totalité ;

m la quantité de chaleur que le thermomètre perd par rayonnement pour un excès de température de 1 degré.

m' la quantité de chaleur que le thermomètre perd par le contact de l'air pour un excès de température de 1 degré.

On aura, au moment de la température stationnaire,

$$(1) \qquad Q = (m + m')(T - T_0).$$

Lorsque ce point n'est pas atteint et que le thermomètre est à T' degrés, il reçoit dans un temps infiniment petit la quantité de chaleur $Q\,dt$, perd $(m + m')(T' - T_0)\,dt$ et gagne en somme

$$(2) \qquad (m + m')(T - T')\,dt.$$

Cette dernière expression représente aussi ce que gagne le thermomètre dans l'enceinte à T degrés lorsque sa température est T'. La proposition est donc établie.

Voici maintenant un *second théorème* qu'il suffit d'énoncer et qui est une conséquence du précédent.

Lorsque l'échauffement $T - T_0$ est suffisamment faible,

si l'on supprime l'action de la source, l'appareil se refroidit dans l'enceinte à T_0 et revient à son état primitif dans le même temps, et en passant en sens inverse par les mêmes échelons que lorsqu'il s'est élevé de T_0 à T.

On trouvera à la fin du Mémoire une application de ce dernier théorème.

Passons à une détermination plus précise. En appelant P le poids du thermomètre multiplié par sa chaleur spécifique, la quantité de chaleur qu'il gagne dans le temps dt peut être exprimée par $P\,dT'$, et on a en se reportant à la formule (2)

$$P\frac{dT'}{dt} = (m + m')\,(T - T').$$

En intégrant, et déterminant la constante par cette condition que $T' = T_0$ pour $t = 0$, il vient

$$T - T' = (T - T_0)\,e^{-\left(\frac{m+m'}{P}\right)t},$$

$$e = 2,71828\ldots,$$

ou

$$T' - T_0 = (T - T_0)\left[1 - e^{-\left(\frac{m+m'}{P}\right)t}\right],$$

qui, en vertu de la relation (1), devient

$$(3) \qquad T' - T_0 = \left(\frac{Q}{m+m'}\right)\left[1 - e^{-\left(\frac{m+m'}{P}\right)t}\right].$$

On conclut de cette expression que sous l'influence de sources d'intensités diverses Q, Q', etc., les excès de température du thermomètre sont, au *bout d'un même temps t*, proportionnels à ces intensités. Cette remarque, en dispensant d'attendre les températures stationnaires, permettrait peut-être d'obtenir des indications assez promptes avec des thermomètres ordinaires et de les utiliser dans les recherches de chaleur rayonnante. Toutefois l'expérience devra

prononcer, car l'excès $T' - T_0$ se rapprochant continûment d'une valeur fixe, il serait difficile, si l'échauffement était rapide, de saisir les valeurs correspondant d'une manière précise à un temps déterminé.

On aurait de même pendant le refroidissement

$$T' - T_0 = \frac{Q}{m + m'} e^{-\left(\frac{m + m'}{P}\right) t}.$$

On peut établir deux théorèmes tout semblables pour la pile thermo-électrique. Cette pile est un véritable thermomètre différentiel dont les deux boules, c'est-à-dire les parties impressionnables, sont remplacées par les deux systèmes de soudures. Dans un cas l'échauffement inégal des boules agit sur la matière pondérable du gaz, lequel déplace un index; dans l'autre l'échauffement des soudures, paires ou impaires, met en mouvement les fluides électriques qui déplacent l'aiguille aimantée.

Ce qu'il faut démontrer ici, c'est que l'excès de température de la *couche extrême* tournée du côté de la source est donné à chaque instant pendant l'échauffement par une expression de la forme $\frac{Q}{n}(1 - \psi t)$, et pendant le refroidissement par une expression de la forme $\frac{Q}{n}\psi t$, ψt étant le même dans les deux cas.

Soient FF' (*fig.* 12) le barreau considéré;

r_1, r, r' trois couches situées à des distances de F, x_1, x, x'; et soit au bout du temps t,

u_1, u, u' les *excès de température* de chacune d'elles sur le milieu environnant.

(Fig. 12.)

Soient de plus

$$x_1 = x - \varepsilon,$$
$$x' = x + \varepsilon,$$

ε étant choisi de telle sorte que la chaleur envoyée par r_1 vers r soit absorbée en totalité dans l'épaisseur ε.

Appelons k la quantité de chaleur envoyée par l'unité de surface de r_1 à r ou de r à r' pour un excès de température de 1 degré;

ω la section du barreau;
p son périmètre et $p\,\varepsilon$ le contour de l'une des couches;
γ la conductibilité extérieure latérale;
γ' la conductibilité extérieure de la face antérieure F;
s la chaleur spécifique de la matière du barreau;
$\mathbb{D}$ le poids spécifique de la matière du barreau.

Puis écrivons que la quantité de chaleur cédée par r_1 à r dans un temps infiniment petit, égale ce que la couche r cède à r', plus ce qu'elle perd par son contour, plus la chaleur qu'elle garde et qui élève sa température, nous aurons

$$k\omega(u_1 - u) = k\omega(u - u') + p\varepsilon\gamma u + s\mathbb{D}\omega\varepsilon\frac{du}{dt},$$

ou

$$k\omega(u_1 + u' - 2u) = p\varepsilon\gamma u + s\mathbb{D}\omega\varepsilon\frac{du}{dt},$$

$$u_1 = u - \frac{du}{dx}\varepsilon + \frac{d^2u}{dx^2}\frac{\varepsilon^2}{1.2}\ldots,$$

$$u' = u + \frac{du}{dx}\varepsilon + \frac{d^2u}{dx^2}\frac{\varepsilon^2}{1.2}\ldots,$$

$$u_1 + u' - 2u = \frac{d^2u}{dx^2}\varepsilon^2.$$

Après la substitution, on divise tous les termes par ω et par $k\varepsilon = k'$, il vient

$$(4)\qquad \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{p\gamma}{\omega k'}u + \frac{s\mathbb{D}}{k'}\cdot\frac{du}{dt},$$

ou en posant, pour abréger,

$$(5)\qquad \frac{p\gamma}{\omega k'} = a^2, \quad \frac{s\text{D}}{k'} = b,$$

$$(6)\qquad \frac{d^2u}{dx^2} = a^2u + b \,.\, \frac{du}{dt}.$$

L'intégrale complète de l'équation (6) relative au mouvement de la chaleur dans la barre est (*voir* le volume II de la *Mécanique* de M. Poisson, pages 349 et 353) de la forme

$$(7)\qquad u = \text{P}e^{-\alpha t} + \text{P}'e^{-\alpha' t} + \text{P}''e^{-\alpha'' t} + \ldots \text{ à l'infini.}$$

Les facteurs P, P', P'', etc., étant des fonctions de x, et α, α', α'', etc., des constantes, il s'agit de déterminer les unes et les autres suivant la nature du problème.

Échauffement. — Je supposerai d'abord que la face antérieure F est noircie et soumise au rayonnement d'une source constante. Le barreau finit par arriver à un état permanent; il faut donc que l'une des constantes α, α', etc., soit nulle.

$$(8)\qquad u = \text{P} + \text{P}'e^{-\alpha' t} + \text{P}''e^{-\alpha'' t} + \ldots,$$

$$(9)\qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\alpha'\text{P}'e^{-\alpha' t} - \alpha''\text{P}''e^{-\alpha'' t} - \ldots, \\ \frac{d^2u}{dx^2} &= \frac{d^2\text{P}}{dx^2} + \frac{d^2\text{P}'}{dx^2} \cdot e^{-\alpha' t} + \frac{d^2\text{P}''}{dx^2} e^{-\alpha'' t} + \ldots \end{aligned} \right.$$

Les valeurs (8) et (9) devant satisfaire à l'équation (6) quel que soit t, on a séparément

$$\frac{d^2\text{P}}{dx^2} = a^2\text{P},$$

d'où

$$\text{P} = \text{A}e^{-ax} + \text{B}e^{ax},$$

A et B étant des constantes arbitraires, et

$$\frac{d^2\text{P}'}{dx^2} = (a^2 - b\alpha')\text{P}', \quad \frac{d^2\text{P}''}{dx^2} = (a^2 - b\alpha'')\text{P}'', \ldots.$$

Les fonctions P′, P″, etc., ont des formes différentes suivant le signe des binômes $a^2 - b\alpha'$, $a^2 - b\alpha''$, etc. Soient

$$a^2 - b\alpha' = \pm \rho'^2,$$
$$a^2 - b\alpha'' = \pm \rho''^2,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Si l'on prend le signe +, on trouve

$$P' = A' e^{-\rho' x} + B' e^{+\rho' x}, \qquad P'' = A'' e^{-\rho'' x} + B'' e^{+\rho'' x}, \ldots$$

Si l'on prend le signe —, on a

$$P' = A' \sin \rho' x + B' \cos \rho' x, \quad P'' = A'' \sin \rho'' x + B'' \cos \rho'' x, \ldots$$

En supposant au barreau une longueur très-grande, infinie, et cherchant à déterminer les constantes A′, B′, A″, B″, etc., ρ', ρ'', etc., avec le premier système, on tombe sur une impossibilité. Je garderai donc le second, et j'écrirai

$$\alpha' = \frac{a^2 + \rho'^2}{b},$$

$$\alpha'' = \frac{a^2 + \rho''^2}{b},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

et

(10) $$u = A e^{-ax} + B e^{ax} + e^{-\frac{a^2}{b} t} \left[\begin{array}{l} (A' \sin \rho' x + B' \cos \rho' x) e^{-\frac{\rho'^2}{b} t} \\ + (A'' \sin \rho'' x + B'' \cos \rho'' x) e^{-\frac{\rho''^2}{b} t} + \ldots \end{array} \right].$$

En appelant Q ce qui est reçu de la source et absorbé par l'unité de surface, on a

$$Q\omega - \gamma' \omega u = k' \omega (u - u') + \varepsilon \left(p \gamma u + s D \omega \frac{du}{dt} \right),$$

et comme ε est excessivement petit par rapport aux dimensions de ω, cette relation se réduit à

(11) $$Q - \gamma' u + k' \frac{du}{dx} = 0,$$

laquelle doit être satisfaite pour $x=0$ quel que soit t; on a aussi

(12) $$u=0 \quad \text{pour} \quad x=l,$$

quel que soit t.

L'équation (12) donne $B=0$ lorsque l est infini, puisque autrement u deviendrait du même ordre de grandeur. Elle donne de plus

(13) $$A' \sin\rho' l + B' \cos\rho' l = 0, \quad A'' \sin\rho'' l + B'' \cos\rho'' l = 0, \ldots$$

L'équation (11) conduit, lorsqu'on y substitue les valeurs de u et $\frac{du}{dx}$ correspondant à $x=0$, aux équations

(14) $$Q - A(\gamma' + k'a) = 0,$$

(15) $$\left\{\begin{array}{l} \gamma' B' = k'\rho' A', \\ \gamma' B'' = k'\rho'' A'', \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

La constante A est déterminée et égale à

$$\frac{Q}{\gamma' + k'a} = \frac{Q}{\gamma' + \sqrt{\frac{p\gamma k'}{\omega}}}.$$

Pour abréger je conserverai A, mais ce ne sera plus une constante arbitraire. De la combinaison des équations (13) et (15) on déduit d'abord

(16) $$\left\{\begin{array}{l} \gamma' \sin\rho' l + k'\rho' \cos\rho' l = 0, \\ \gamma' \sin\rho'' l + k'\rho'' \cos\rho'' l = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

ce qui montre que ρ', ρ'', etc., sont racines de l'équation

(17) $$\gamma' \sin\rho l + k'\rho \cos\rho l = 0 \quad (*),$$

(*) En posant $u = -\frac{k'(\rho l)}{\gamma' l}$ et $u = \operatorname{tang} \rho l$, on voit que ces racines sont les intersections d'une droite et du système de courbes en nombre infini représenté par $u = \operatorname{tang} \rho l$. Lorsque $l = \infty$, la droite se confond avec l'axe des x.

et en second lieu

$$B' = -H'(k'\rho' + \sin\rho' l),$$
$$A' = H'(\cos\rho' l - \gamma'),$$
$$A'' = H''(\cos\rho'' l - \gamma'),$$
$$B'' = -H''(k'\rho'' + \sin\rho'' l),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

H', H'', étant des constantes arbitraires. En substituant et réduisant à l'aide des relations

$$\cos\rho l = \frac{\gamma'}{\sqrt{\gamma'^2 + k'^2\rho^2}}, \quad \sin\rho l = \frac{-k'\rho}{\sqrt{\gamma'^2 + k'^2\rho^2}},$$

et posant

$$1 - \frac{1}{\sqrt{\gamma'^2 + k'^2\rho'^2}} = \beta',$$
$$1 - \frac{1}{\sqrt{\gamma'^2 + k'^2\rho''^2}} = \beta'',$$

l'équation (10) prend la forme

$$(18) \quad u = A\, e^{-ax} - e^{-\frac{a^2}{b}t}\left[\begin{array}{l} H'\beta'(\gamma' \sin\rho' x + k'\rho' \cos\rho' x)\, e^{-\frac{\rho'^2}{b}t} \\ + H''\beta''(\gamma' \sin\rho'' x + k'\rho'' \cos\rho'' x)\, e^{-\frac{\rho''^2}{b}t} + \ldots \end{array}\right].$$

On satisfait à l'équation (17) par $\rho = 0$, mais le terme correspondant disparaît, et par une infinité d'autres valeurs comprises lorsque l est infini dans la formule

$$\rho = \frac{n\pi}{l},$$

où l'on devra prendre pour n successivement 1, 2, 3, 4, etc.

Comme on sait, les constantes H', H'', etc., peuvent être déterminées quand on connaît l'état initial en fonction de x. Ici, il est vrai, pour $t = 0$ on a $u = 0$. Mais cette condition donne

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} A e^{-ax} = H'\beta'(\gamma' \sin\rho' x + k'\rho' \cos\rho' x) \\ \qquad + H''\beta''(\gamma' \sin\rho'' x + k'\rho'' \cos\rho'' x) + \ldots. \end{array} \right.$$

Si l'on veut déterminer $H^{(n)}$, l'on multiplie les deux membres de l'équation (19) par $\cos \frac{n\pi x}{l} dx$ et on intègre de zéro à l, bien entendu après avoir remplacé ρ', ρ'', etc., par les valeurs $\frac{\pi}{l}$, $\frac{2\pi}{l}$, etc.

Dans le premier membre, A est connu; dans le second, tous les termes disparaissent, excepté celui qui a pour coefficient $H^{(n)}$, en vertu des relations connues

$$\int_0^l \cos n\pi \frac{x}{l} \cos n'\pi \frac{x}{l} dx = 0,$$

$$\int_0^l \cos n\pi \frac{x}{l} \sin n'\pi \frac{x}{l} dx = 0,$$

n et n' désignant des nombres entiers différents l'un de l'autre et qui ne sont pas nuls.

Dans le cas de $n = n'$ on a

$$\int_0^l \cos^2 n\pi \frac{x}{l} dx = \frac{l}{2}, \quad \int_0^l \cos n\pi \frac{x}{l} \sin n\pi \frac{x}{l} dx = 0.$$

Par suite

$$(20) \left\{ \begin{aligned} & A \int_0^l e^{-ax'} \cos \frac{n\pi x'}{l} dx' = H^{(n)} \beta^{(n)} . k' \rho^{(n)} . \frac{l}{2}, \\ & H^{(n)} \beta^{(n)} = \frac{2A}{l} \frac{1}{k'\rho^{(n)}} \int_0^l e^{-ax'} \cos \frac{n\pi x'}{l} dx' \\ & \qquad = \frac{2A}{l} \frac{1}{k'\rho^{(n)}} \frac{a}{a^2 + \rho^{(n)2}}. \end{aligned} \right.$$

L'équation (19) devient

$$(21) \quad e^{-ax} = \frac{2a}{l} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{k'\rho'} \cdot \frac{1}{(a^2 + \rho'^2)} (\gamma' \sin \rho' x + k'\rho' \cos \rho' x) \\ & + \frac{1}{k'\rho''} \frac{1}{(a^2 + \rho''^2)} (\gamma' \sin \rho'' x + k'\rho'' \cos \rho'' x) \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \right\}.$$

Pour $x = 0$

$$1 = \frac{2a}{l}\left(\frac{1}{a^2+\rho'^2} + \frac{1}{a^2+\rho''^2} + \ldots\right),$$

ce qui est effectivement vrai. Car soit

$$\rho = \frac{n\pi}{l} = \alpha \quad \text{et} \quad \frac{\pi}{l} = d\alpha,$$

d'où

$$\frac{2a}{l} = \frac{2a}{\pi}\, d\alpha,$$

la somme des termes du second membre devient

$$\frac{2a}{\pi}\int_0^\infty \frac{d\alpha}{a^2+\alpha^2} = \frac{2a}{\pi} \times \left(\frac{1}{a}\text{ arc tang} = \frac{\alpha}{a}\right)_0^\infty = 1,$$

attendu qu'on peut supposer que α croît sans limites par rapport à a.

On déduit de ce qui précède

$$(22)\quad \frac{u}{A} = e^{-ax} - e^{-\frac{a^2}{b}t} \cdot \frac{2a}{l}\left\{\begin{array}{l} \frac{1}{k'\rho'}(\gamma'\sin\rho' x + k'\rho'\cos\rho' x)\frac{e^{-\frac{\rho'^2}{b}t}}{a^2+\rho'^2} \\ + \frac{1}{k'\rho''}(\gamma'\sin\rho'' x + k'\rho''\cos\rho'' x)\frac{e^{-\frac{\rho''^2}{b}t}}{a^2+\rho''^2} + \ldots \end{array}\right\},$$

et pour $x = 0$

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned} u &= A\left[1 - \frac{2a}{l}e^{-\frac{a^2}{b}t}\left(\frac{e^{-\frac{\rho'^2}{b}t}}{a^2+\rho'^2} + \frac{e^{-\frac{\rho''^2}{b}t}}{a^2+\rho''^2} + \ldots\right)\right] \\ &= A\left(1 - \frac{2a}{\pi}e^{-\frac{a^2}{b}t}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{\rho^2}{b}t}}{a^2+\rho^2}d\rho\right) \\ &= A\left[1 - \frac{2}{\pi}e^{-\frac{a^2}{b}t}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a^2}{b}t.\frac{\rho^2}{a^2}}d.\left(\frac{\rho}{a}\right)}{1+\frac{\rho^2}{a^2}}\right] \end{aligned}\right.$$

$$(24)\qquad u = A\left(1 - \frac{2}{\pi}e^{-m}\int_0^\infty \frac{e^{-mv^2}dv}{1+v^2}\right),$$

en posant

$$\frac{a^2}{b}t = m \quad \text{et} \quad \frac{\rho}{a} = \varphi.$$

Refroidissement.—Lorsque, sous l'influence d'une source, la face antérieure de la pile a pris l'excès de température stationnaire $A = \frac{Q}{\gamma' + k'a}$, si on vient à supprimer l'action calorifique en interposant un écran, un autre phénomène commence. L'appareil se refroidit et finit par descendre à la température de l'enceinte.

Ici on doit prendre pour intégrale de l'équation (6)

$$u = P'e^{-\alpha' t} + P''e^{-\alpha'' t} + \ldots.$$

Aucun terme n'est indépendant du temps, puisque l'état final est la température de l'enceinte pour laquelle $u = 0$.

En procédant comme dans la question précédente, on trouve

$$u = \sum (A_1 \sin \rho x + B_1 \cos \rho x) e^{-\alpha t},$$

où

$$\alpha = \frac{a^2 + \rho^2}{b}.$$

Les équations

$$u = 0 \quad \text{pour} \quad x = l,$$

$$-\gamma' u + k' \frac{du}{dx} = 0 \quad \text{pour} \quad x = 0,$$

[cette dernière remplace l'équation (11)]

conduisent à remplacer deux constantes arbitraires A_n et B_n par une seule, H_n.

Au lieu d'être donné par l'équation (18), l'excès de température d'un point quelconque est représenté par

$$(25) \quad u = e^{-\frac{a^2}{b}t} \sum H\beta.(\gamma' \sin \rho x + k' \rho \cos \rho x) e^{-\frac{\rho^2}{b}t},$$

ρ désignant toujours l'une des racines en nombre infini de l'équation

$$\gamma' \sin \rho l + k' \rho \cos \rho l = 0.$$

L'état initial est connu, il est $Ae^{-ax} = \frac{Q}{\gamma' + k'a} e^{-ax}$, il doit être représenté par le second membre de (25) lorsqu'on y fait $t = 0$:

$$Ae^{-ax} = \sum H\beta . (\gamma' \sin \rho x + k' \rho \cos \rho x).$$

Dès lors l'équation (20) détermine les constantes arbitraires du second membre, lesquelles substituées dans u l'amènent à la forme

$$u = Ae^{-\frac{a^2}{b}t} . \frac{2a}{l} \sum \left[\frac{1}{k'\rho} (\gamma' \sin \rho x + k' \rho \cos \rho x) \frac{e^{-\frac{\rho^2}{b}t}}{a^2 + \rho^2} \right].$$

Pour $x = 0$,

$$(26) \quad \begin{cases} u = Ae^{-\frac{a^2}{b}t} . \frac{2a}{l} \sum \frac{e^{-\frac{\rho^2}{b}t}}{a^2 + \rho^2} \\ \quad = Ae^{-\frac{a^2}{b}t} . \frac{2a}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{\rho^2}{b}t}}{a^2 + \rho^2} . d\rho = Ae^{-m} . \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-mv^2} dv}{1 + v^2}. \end{cases}$$

Du rapprochement de la formule (24) relative à l'échauffement

$$u = A \left(1 - e^{-\frac{a^2}{b}t} . \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a^2}{b}t . v^2} dv}{1 + v^2} \right),$$

et de la formule (26) relative au refroidissement

$$u = Ae^{-\frac{a^2}{b}t} . \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a^2}{b}t . v^2} dv}{1 + v^2},$$

il résulte : 1° que, pour la pile thermo-électrique comme pour un thermomètre, l'échauffement et le refroidissement, dans

les conditions énoncées très-diverses en apparence, se font rigoureusement dans le même temps, et en passant par les mêmes périodes; 2° que, dans deux expériences consécutives avec le même appareil, l'excès de température u, au bout d'un même temps t quelconque, est proportionnel à A, c'est-à-dire à l'intensité Q de la source.

Malheureusement la valeur de l'expression

$$e^{-m}\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{e^{-mv^2}\,dv}{1+v^2},$$

que nous poserons, pour abréger, égale à w, ne peut, si je ne me trompe, s'obtenir que par des quadratures.

Lorsqu'on a dressé un tableau des valeurs de w correspondant à diverses valeurs de m, on n'a qu'une série de points sans connaître la loi qui les relie. J'ai donc été obligé de remplacer les ordonnées w par celles d'une autre courbe en différant aussi peu que possible.

On peut remarquer tout d'abord que

$$w = 1 \quad \text{pour} \quad m = 0,$$
$$w = 0 \quad \text{pour} \quad m = \infty,$$

que

$$w = \frac{2}{\pi}e^{-m}\int_0^\infty \frac{e^{-mv^2}\,dv}{1+v^2} < \frac{2}{\pi}e^{-m}\int_0^\infty \frac{dv}{1+v^2},$$

c'est-à-dire $< e^{-m}$, car chacun des éléments de la seconde intégrale est dans la première multiplié par une quantité plus petite que l'unité.

Il suffira donc, vu la rapidité avec laquelle l'exponentielle diminue, de remplacer

$$w = \frac{2}{\pi}e^{-m}\int_0^\infty \frac{e^{-mv^2}\,dv}{1+v^2},$$

par une autre courbe qui s'en éloigne peu entre $m = 0$ et $m = 5$ environ. Je choisirai l'expression

$$w' = d'c^{-q'm} + d''c^{-q''m} + \ldots,$$

q, q', etc., étant des exposants, plus grands que l'unité, et d', d'' des coefficients dont la somme $d' + d'' + \ldots = 1$. Il est clair que

$$w' = 1 \quad \text{pour} \quad m = 0,$$
$$w' = 0 \quad \text{pour} \quad m = \infty,$$

et qu'on pourra déterminer q', q'', etc., et les coefficients qui restent arbitraires, de manière à faire coïncider w' avec w en autant de points qu'on le jugera convenable.

On peut aussi écrire

$$w' = d' e^{-ct} + d'' e^{-c't} + \ldots.$$

Dans w' comme dans w les exposants ne dépendront que de m, et par conséquent c, c', etc., de $\frac{a^2}{b} = \frac{p\gamma}{\omega s \mathrm{D}}$, et nullement de γ', c'est-à-dire de l'état de la face antérieure de la pile.

Dans l'usage que je vais faire des résultats précédents pour déterminer les mouvements de l'aiguille, je commencerai par discuter le cas où la première approximation serait suffisante et où l'on aurait pendant l'échauffement

$$u = \mathrm{A}(1 - e^{-ct}). \tag{27}$$

Nous verrons d'ailleurs, en terminant, qu'en prenant l'expression complète on arriverait aux mêmes conséquences générales (*voir* page 195).

Appliquons maintenant l'équation (27) à l'appareil de Melloni.

Lorsque le circuit est fermé, la première impression de la chaleur fait naître un courant d'intensité croissante, à chaque instant proportionnelle à la valeur de u ou $\mathrm{T}' - \mathrm{T}_0$ et représentée dès lors par

$$\mathrm{I} = \mathrm{M}'(1 - e^{-ct}).$$

L'intensité I, nulle pour $t = 0$, s'approche rapidement de M' et n'en diffère que

De 0,02 pour $ct = 3,9$,
De 0,01 pour $ct = 4,65$,
De 0,001 pour $ct = 6,9$.

On verra plus loin que l'on arrive à ce dernier point en une demi-minute environ.

M′ est proportionnelle à S.Q, S étant l'étendue des soudures chauffées et Q la chaleur absorbée par l'unité de surface. En effet, le nombre des points touchés demeurant le même, le courant varie proportionnellement à Q; Q ne changeant pas, il varie proportionnellement au nombre des soudures exposées au rayonnement, puisque le circuit demeure identique, et que le courant total est formé de la superposition et de l'addition d'autant de courants partiels qu'il y a de forces électromotrices. Donc enfin M′ ne doit pas changer si la chaleur incidente, toujours la même en somme, ne fait que se répandre sur une plus ou moins grande étendue. Qu'on prenne pour source de chaleur une lampe placée à plusieurs mètres de distance, et qu'une lentille interposée dirige tous les rayons qu'elle reçoit sur la face antérieure de la pile. En déplaçant celle-ci de quelques millimètres, on peut doubler ou réduire à moitié l'étendue de l'image focale. L'effet demeure le même. On voit donc que les expériences successives sont comparables, quoique de l'une à l'autre les parties impressionnées changent ou puissent changer notablement.

DEUXIÈME PARTIE.

Mouvements de l'aiguille du galvanomètre.

Supposons le circuit fermé et l'appareil complétement en état.

Lorsqu'un flux de chaleur tombe sur la face antérieure de la pile, les forces en jeu sont :

1°. L'action du courant perpendiculaire au plan méridien et de grandeur $M'(1-e^{-ct})$. Pour un écart θ, la composante perpendiculaire à l'aiguille sera $M'(1-e^{-ct})\cos\theta$.

2°. La composante de l'action du magnétisme terrestre sur le système astatique $G(\mu-\mu')\sin\theta = h'^2 \sin\theta$, en posant

$G(\mu-\mu')=h'^2$. Elle se réduit à $h'^2\theta$ pour de petits écarts.

3°. La torsion du fil de cocon. Elle est négligeable; en tout cas, pour en tenir compte, il suffirait d'augmenter très-légèrement h'^2.

4°. La résistance de l'air et l'action du disque de cuivre. L'une et l'autre sont des forces retardatrices; elles sont perpendiculaires en chaque point à la direction de l'aiguille et proportionnelles à la vitesse (*voir* sur ce dernier point le Mémoire de M. Abria, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIV, pages 172 et suiv.; 1855).

L'équation différentielle du mouvement peut s'écrire en désignant par ϖ le moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation, par $2\lambda'$ une constante, et par k la distance du pôle à l'axe de rotation :

$$\varpi.\frac{d^2\theta}{dt^2}+2\lambda'\frac{d\theta}{dt}+kh'^2\sin\theta=k\mathrm{M}'(1-e^{-ct})\cos\theta,$$

ou en réduisant $\sin\theta$ à θ, $\cos\theta$ à l'unité, divisant tout par ϖ,

$$\frac{d^2\theta}{dt^2}+\frac{2\lambda'}{\varpi}\frac{d\theta}{dt}+\frac{k}{\varpi}h'^2\theta=\frac{k\mathrm{M}'}{\varpi}(1-e^{-ct}),$$

qu'on écrira

$$(1)\qquad \frac{d^2\theta}{dt^2}+2\lambda\frac{d\theta}{dt}+h^2\theta=\mathrm{M}(1-e^{-ct}),$$

en posant

$$\frac{\lambda'}{\varpi}=\lambda,\quad \frac{kh'^2}{\varpi}=h^2,\quad \frac{k\mathrm{M}'}{\varpi}=\mathrm{M}.$$

On trouve une valeur particulière de θ satisfaisant au premier membre de l'équation égalé à zéro, en posant

$$\theta=\mathrm{C}e^{-mt}.$$

La valeur de m est déterminée par l'équation

$$m^2-2\lambda m+h^2=0,$$

d'où

$$m_1=\lambda-\sqrt{\lambda^2-h^2},$$
$$m_2=\lambda+\sqrt{\lambda^2-h^2}.$$

L'intégrale générale est

$$C_1 e^{-m_1 t} + C_2 e^{-m_2 t}.$$

Les valeurs de m_1 m_2 sont

Réelles et positives	si	$\lambda > h$,
Egales,	si	$\lambda = h$,
Imaginaires,	si	$\lambda < h$.

Dans les deux premiers cas, qu'on discute sans difficulté, mais qui sont en dehors de la question, le mouvement n'est pas oscillatoire; je me borne à les indiquer. Dans le dernier, en posant

$$(2) \qquad \gamma = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{h^2}},$$

$$m_1 = \lambda - \gamma h \sqrt{-1},$$

$$m_2 = \lambda + \gamma h \sqrt{-1}.$$

L'intégrale du premier membre de (1) égalé à zéro est

$$\theta = (A \cos\gamma ht + B \sin\gamma ht)\, e^{-\lambda t}.$$

L'intégrale de l'équation avec son second membre est

$$\theta = (A \cos\gamma ht + B \sin\gamma ht)\, e^{-\lambda t} + \frac{M}{h^2} - \frac{M}{c^2 + h^2 - 2\lambda c} \cdot e^{-ct}.$$

Le dénominateur $c^2 + h^2 - 2\lambda c = \gamma^2 h^2 + (c - \lambda)^2$ en vertu de la relation (2). Il est essentiellement positif. On le représentera par H^2.

Les constantes A et B se déterminent par les conditions

$$\left.\begin{aligned} \theta &= 0 \\ \frac{d\theta}{dt} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ pour } t = 0.$$

Il vient

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \theta = \frac{M}{h^2} - \frac{M}{h^2} \cdot e^{-\lambda t} \left(\cos\gamma ht + \frac{\lambda}{\gamma h} \sin\gamma ht\right) \\ - \frac{M}{H^2}\left[e^{-ct} + c^{-\lambda t}\left(\frac{c - \lambda}{\gamma h} \sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right)\right]. \end{aligned} \right.$$

Au bout d'un temps infini ou, pour parler physiquement, suffisamment long, temps qui en réalité n'atteint pas trois minutes, les exponentielles s'annulent sensiblement, θ se réduit à $\frac{M}{h^2}$.

Dans les limites de grandeur où nous nous renfermons ici, l'écart final est par conséquent proportionnel à l'intensité du faisceau de chaleur incident.

Différentions deux fois l'équation (3), il vient

$$(4)\quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{Mc}{H^2}\left[e^{-ct} + e^{-\lambda t}\left(\frac{c-\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right)\right],$$

$$(5)\quad \frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{Mc}{H^2}\left[\frac{h^2-\lambda c}{\gamma h}\sin\gamma ht . e^{-\lambda t} - c\left(e^{-ct} - e^{-\lambda t}\cos\gamma ht\right)\right].$$

On trouve les *maxima* et *minima* de θ en posant

$$\frac{d\theta}{dt} = 0,$$

$$(6)\qquad e^{-ct} + e^{-\lambda t}\left(\frac{c-\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right) = 0.$$

Le signe de $\frac{d^2\theta}{dt^2}$ les distinguera. En ajoutant c fois le premier membre de (6) dans la parenthèse du second membre de (5), on trouve

$$(7)\qquad \frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{Mc}{\gamma h} e^{-\lambda t} . \sin\gamma ht.$$

On a donc *maximum* ou *minimum* suivant que les valeurs de t tirées de (6) rendent $\sin\gamma ht$ négatif ou positif.

$\frac{d\theta}{dt}$ égalé à zéro ne contient plus M. Il en résulte immédiatement que, l'appareil restant dans le même état, un changement dans l'intensité de la source n'en amène aucun dans les temps t', t'', t''', etc., au bout desquels sont atteints les *maxima* et *minima* successifs.

Ce fait a été donné depuis longtemps par l'expérience.

J'ai repris néanmoins quelques déterminations dans lesquelles j'ai noté les déviations et les temps correspondants. Pour les premières, on se contentait d'une lecture approchée; on mettait un soin particulier à l'observation du temps écoulé.

Première observation.

	Déviations.	Temps.
Premier maximum.	30	20″
Premier minimum.	15	36
Second maximum.	24	51

Deuxième observation.

Premier maximum	18,8	20″
Premier minimum.	9,7	36,5
Second maximum	»	51

Troisième observation.

Premier maximum.	10,7	19,5 à 20″
Premier minimum.	5,5	36
Second maximum.	8,8	51

Quatrième observation.

Premier maximum.	7	20″ faibles
Premier minimum.	3,7	36
Second maximum.	6	51

Il faut que les constantes c, h, λ, ne changent pas; c'est-à-dire opérer avec une même aiguille, une même pile, un même galvanomètre, et qu'ils n'aient éprouvé aucune altération. c ne dépend que de $\frac{p\gamma}{\omega s(D)}$ et ne change jamais pour une même pile, et probablement fort peu d'une pile à l'autre, car γ se rapporte à la déperdition du *contour* des barreaux.

On n'est pas maître de γh proportionnelle à $\gamma\sqrt{G(\mu-\mu')}$ dépendant à la fois du magnétisme terrestre et de la force

relative des deux aiguilles ; mais on serait averti d'un changement de sa valeur par l'observation des temps t', t'', t''', etc. Enfin λ ne change pas si l'aiguille, restant inaltérée, est toujours à même distance du cuivre.

En vertu de la relation (4), l'équation (3) peut s'écrire

$$(8)\qquad \theta = \frac{M}{h^2} - \frac{M}{h^2} e^{-\lambda t}\left(\cos\gamma ht + \frac{\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht\right) - \frac{1}{c}\frac{d\theta}{dt}.$$

Sous cette forme, on voit que pour une quelconque des valeurs t', t'', t''', etc., on a

$$(9)\qquad \theta = \frac{M}{h^2}\left[1 - e^{-\lambda t}\left(\cos\gamma ht + \frac{\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht\right)\right],$$

qu'on peut encore écrire en tenant compte de (6)

$$(10)\qquad \theta = \frac{M}{h^2}\left(1 - e^{-ct} - \frac{c}{\gamma h} e^{-\lambda t}\sin\gamma ht\right).$$

L'une ou l'autre de ces expressions donne les écarts *maxima* et *minima*.

Soient θ_n un quelconque de ces écarts, θ'_n l'écart correspondant à un *maximum* ou *minimum* de même rang, lorsqu'on a changé l'intensité de la source.

Comme les quantités entre parenthèses demeurent les mêmes, on a

$$\frac{\theta_n}{\theta'_n} = \frac{\frac{M}{h^2}}{\frac{M'}{h^2}} = \frac{Q}{Q'}.$$

La comparaison des déviations impulsives ou, plus généralement, des déviations de même rang, donnera le même résultat que celle des déviations fixes (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, pages 380-382).

Quand, à cause de la grandeur des écarts, les calculs précédents ne sont plus applicables, les deux quotients

$\frac{\theta_n}{\theta'_n}$, $\frac{Q}{Q'}$ deviennent inégaux; mais alors une graduation devient nécessaire, et il vaut évidemment mieux la faire porter sur le premier de tous les *maxima*. D'une part, la graduation est plus sûre, parce qu'une opération de ce genre suppose la constance des sources de chaleur employées, laquelle n'a jamais lieu que pendant un temps limité; d'autre part, dans l'usage courant de l'appareil, lorsque les observations peuvent se succéder à des moments très-rapprochés, on peut observer des phénomènes très-fugitifs qui, si on devait attendre davantage, échapperaient entièrement; enfin, en multipliant et croisant les expériences, on diminue les chances d'erreur.

Je rappellerai ici la méthode de graduation que nous employons depuis bien des années, M. Desains et moi.

Elle repose tout entière sur la définition de l'égalité des rayonnements de deux sources. Pour nous, deux sources de chaleur envoient des rayonnements égaux sur la pile, quelles que soient leur nature et leur position, lorsqu'elles font atteindre à l'aiguille la même déviation impulsive. La proposition serait inexacte si les faces de la pile n'étaient pas noircies. Dans ce cas, pour produire le même effet avec des rayons de qualité différente, il faudrait, à cause de l'inégale absorption, deux flux inégaux. Les faces de la pile étant au contraire couvertes de noir de fumée, absorbent *complétement* toutes les espèces de chaleur; et dès lors les effets produits sont égaux si les rayonnements incidents le sont, et réciproquement. Cela posé, on se procure deux sources égales, bien constantes, produisant chacune isolément une déviation de n divisions, et on les fait agir simultanément. Si l'écart observé est n', on dira que lorsqu'une source de chaleur produit une déviation n', elle sera double en intensité de celle qui produit une déviation n.

Un simple coup d'œil jeté sur les intégrales nous a

donné déjà deux conséquences importantes. D'autres déductions utiles seront données par la discussion de l'équation

$$\frac{d\theta}{dt} = 0,$$

et par la détermination de ses racines.

L'équation (6)

$$e^{-ct} + e^{-\lambda t}\left(\frac{c-\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos ht\right) = 0$$

contient trois constantes c, λ, γh. La dernière influe sur la durée du mouvement. Les deux premières *seules*, par leurs grandeurs relatives, en déterminent la nature. En d'autres termes, quel que soit h, c'est-à-dire l'action du magnétisme terrestre sur le système astatique, les aiguilles prennent un mouvement oscillatoire si $c > \lambda$, et s'écartent continûment du zéro, jusqu'à une certaine limite, si l'on a

$$c < \lambda,$$

ou même

$$c = \lambda.$$

Soit

$$c = \lambda.$$

Les deux exponentielles sont égales. On a

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{Mc}{\gamma^2 h^2} e^{-ct}(1 - \cos\gamma ht).$$

Comme l'exponentielle est essentiellement positive, et qu'on en peut dire autant de la parenthèse, puisque $\cos\gamma ht < 1$, la vitesse ne devient jamais négative; l'aiguille ne rétrograde jamais. Il faut remarquer cette particularité singulière, c'est qu'elle a périodiquement des *arrêts* instantanés après les temps

$$t_1 = \frac{2\pi}{\gamma h},$$

$$t_2 = \frac{4\pi}{\gamma h},$$

$$t_3 = \frac{6\pi}{\gamma h},$$

....

Les valeurs correspondantes de θ sont respectivement

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left(1 - e^{-c\frac{2\pi}{\gamma h}}\right),$$

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left(1 - e^{-c\frac{4\pi}{\gamma h}}\right),$$

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left(1 - e^{-c\frac{6\pi}{\gamma h}}\right),$$

....

Les intervalles qui restent à parcourir, après chaque arrêt, pour atteindre la position fixe décroissent en progression géométrique.

Soit

$$c < \lambda$$

ou

$$\lambda = c + c'.$$

On a

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{Mce^{-ct}}{\gamma^2 h^2 + c'^2} \cdot \left[1 - e^{-c't}\left(\cos\gamma ht + \frac{c'}{\gamma h}\sin\gamma ht\right)\right].$$

La quantité

$$\cos\gamma ht + \frac{c'}{\gamma h}\sin\gamma ht < 1 + c't < e^{c't}.$$

Donc $\frac{d\theta}{dt}$ est toujours positive. Le mouvement est continu, et les écarts se rapprochent sans cesse de $\frac{M}{h^2}$.

Pour voir se reproduire les circonstances du phénomène réel, il faut supposer

$$c > \lambda.$$

Soit

$$c = \lambda + \upsilon,$$

on peut écrire

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\mathrm{M}ce^{-\lambda t}}{\gamma^2 h^2 + \upsilon^2}\left(e^{-\upsilon t} + \frac{\upsilon}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right),$$

ou encore, en posant

$$(11)\quad \begin{cases} \dfrac{\gamma h}{\upsilon} = \operatorname{tang}\omega, \quad \sin\omega = \dfrac{\gamma h}{\mathrm{H}}, \quad \cos\omega = \dfrac{\upsilon}{\mathrm{H}}, \\ \upsilon t = \dfrac{\upsilon}{\gamma h}\cdot\gamma ht = \cot\omega\,.\,\gamma ht, \end{cases}$$

$$\left[\omega \text{ positif et } < \frac{\pi}{2}\right],$$

$$(12)\quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{\mathrm{M}ce^{-\lambda t}}{(\gamma^2 h^2 + \upsilon^2)\sin\omega}\left[\sin\omega\, e^{-\cot\omega\,.\,\gamma ht} + \sin(\gamma ht - \omega)\right].$$

Le premier terme de la parenthèse est < 1 quel que soit t. Le second terme devient périodiquement égal à $+1$ et à -1. Comme le facteur qui multiplie l'un et l'autre est essentiellement positif,

Pour la valeur $+1$, $\frac{d\theta}{dt}$ est positif,

Pour la valeur -1, $\frac{d\theta}{dt}$ est négatif.

Donc, à partir de $\gamma ht - \omega = \frac{\pi}{2}$, toutes les fois que l'on augmente γht d'une circonférence, $\frac{d\theta}{dt}$ change deux fois de signe. Le mouvement est oscillatoire.

Racines de $\frac{d\theta}{dt} = 0$. *Détermination des temps correspondant aux maxima et minima.*

Les valeurs de t pour lesquelles on a $\frac{d\theta}{dt} = 0$ annulent $\sin\omega\, e^{-\cot\omega.\gamma ht} + \sin(\gamma ht - \omega)$, et réciproquement. Reprenons donc l'équation

(13) $$\sin\omega\, e^{-\cot\omega.\gamma ht} + \sin(\gamma ht - \omega) = 0.$$

Le premier terme étant positif, elle ne peut être satisfaite qu'autant que $\sin(\gamma ht - \omega)$ est négatif. D'où il suit que les valeurs de $\gamma ht - \omega$ correspondant aux *maxima* et *minima* sont placées dans le troisième ou quatrième quadrant. En d'autres termes, les valeurs de t sont comprises entre

$$\frac{(2n-1)\pi + \omega}{\gamma h}$$

et

$$\frac{2n\pi + \omega}{\gamma h},$$

n désignant un nombre entier positif différent de zéro.

Une précision plus grande est nécessaire.

Sur une droite X'X, *fig.* 13, portons, à droite et à gauche d'un point O pris pour origine, des longueurs

$$\mathrm{OD} = \mathrm{OD}' = 1,$$
$$\mathrm{OC} = \mathrm{OC}' = \sin\omega.$$

(Fig. 13.)

X' D' C' O C D X

Le terme $\sin\omega\, e^{-\cot\omega.\gamma ht}$ représentera la distance variable au point O d'un mobile partant du point C à l'origine du temps, et arrivant en O après un temps infini sans ré-

trograder jamais. La vitesse de ce mobile a pour grandeur absolue $\gamma h \cos\omega\, e^{-\cot\omega.\gamma ht}$; c'est-à-dire une fraction de de $\gamma h \cos\omega$.

Le terme $\sin(\gamma ht - \omega)$ représentera de même la distance variable au même point O d'un second mobile M′ qui part, à l'origine du temps, du point C′ dans la direction C′O, atteint le point D pour revenir en D′, et ainsi de suite indéfiniment. Il parcourt DD′ dans un temps $\frac{\pi}{\gamma h}$ avec une vitesse variable $\gamma h \cos(\gamma ht - \omega)$.

L'équation (13) sera satisfaite lorsque les deux mobiles seront dans des positions telles, que la somme algébrique de leurs distances au point O soit nulle.

Pour $t = 0$ cette condition est remplie puisque OC′ = OC. Faisons croître t de zéro à $\frac{\omega}{\gamma h}$, ce qui amène le second mobile au point O; sa vitesse croît de $\gamma h \cos\omega$ à γh; elle est toujours plus grande que $\gamma h \cos\omega$, et dès lors plus grande que celle du premier mobile. Par conséquent, dans cet intervalle de temps, la distance positive MO de l'un est plus grande que la distance négative M′O de l'autre et leur somme est positive. Elle demeure telle tandis que le second mobile va de O en D et revient en O après un temps $\frac{\pi + \omega}{\gamma h}$, puisque pendant ce trajet les deux distances sont positives.

M′ dépasse le point O. Sa distance négative devient OC′ après un temps $\frac{\pi + 2\omega}{\gamma h}$. Comme elle passe par toutes les valeurs entre zéro et $\sin\omega$, il existe un moment où elle est égale à la distance positive, plus petite que $\sin\omega$, du premier mobile; cela a lieu au bout d'un temps

$$t' = \frac{\pi + \omega + \delta}{\gamma h}, \quad \delta \text{ étant } < \omega.$$

Avant cet instant où la somme des distances est nulle,

elle était positive. Elle passe alors du positif au négatif. La valeur t' correspond donc à un premier maximum de la fonction θ. Ceci s'accorde avec ce qu'on a vu plus haut (équat. 7), puisque $\sin \gamma h t'$ est négatif.

Le temps continuant à marcher, la distance positive $\sin \omega e^{-\cot \omega . \gamma h t}$ diminue, la distance négative s'accroît. La somme a une valeur négative croissante et ne saurait s'annuler de nouveau avant que la vitesse du second mobile change de signe en D'. M' revient en C' après un temps $\frac{2\pi}{\gamma h}$. Là sa vitesse est $\gamma h \cos \omega$ plus grande que celle du premier mobile, et elle va en augmentant jusqu'au point O où il arrive après un temps $\frac{2\pi + \omega}{\gamma h}$. A un certain moment $t'' = \frac{2\pi + \omega - \varepsilon}{\gamma h}$ de son trajet de C' en O, sa distance à l'origine a été égale à celle du premier mobile; cela est évident. Elle ne l'a été *qu'une seule fois*, car, à partir du moment où il se trouve en C', le second mobile se rapproche plus vite du point O que le premier. La somme des distances devient positive, de négative qu'elle était auparavant; le temps t'' correspond donc à un premier *minimum* de θ pour lequel, comme on devait s'y attendre, $\sin \gamma h t''$ est positif.

Un raisonnement tout semblable pouvant être répété toutes les fois que $\gamma h t$ s'accroît d'une circonférence nouvelle, il est évident que le temps correspondant

$$(14)\quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Au } n^{\text{ième}} \text{ maximum est donné par} & t^{(2n-1)} = \dfrac{(2n-1)\pi + \omega + \delta_{2n-1}}{\gamma h}, \\ \text{Au } n^{\text{ième}} \text{ minimum est donné par} & t^{(2n)} = \dfrac{2n\pi + \omega - \varepsilon_{2n}}{\gamma h}, \\ \text{Au } (n+1)^{\text{ième}} \text{ maxim. est donné par} & t^{(2n+1)} = \dfrac{(2n+1)\pi + \omega + \delta_{2n+1}}{\gamma h}. \end{array} \right.$$

Le temps qui s'écoule entre un maximum et le minimum suivant est

$$(15)\qquad \frac{\pi - (\delta_{2n-1} + \varepsilon_{2n})}{\gamma h},$$

entre un minimum et le maximum suivant est

(16) $$\frac{\pi + (\varepsilon_{2n} + \delta_{2n+1})}{\gamma h}.$$

En substituant dans (13) la valeur de t donnant un maximum, on trouve

$$\sin \delta_{2n-1} = \sin \omega\, e^{-\cot \omega \left[(2n-1)\pi + \omega + \delta_{2n-1}\right]}.$$

On peut, pour une première approximation, supprimer δ_{2n-1} dans le second membre. Le plus ordinairement la valeur ainsi trouvée est petite, et par suite suffisamment exacte. Dans le cas contraire, on substitue la première approximation dans l'exponentielle, ce qui donne une valeur plus précise.

On obtient de même

$$\sin \varepsilon_{2n} = \sin \omega \,.\, e^{-\cot \omega \left[2n\pi + \omega + \varepsilon_{2n}\right]}.$$

Les quantités δ_1, ε_1, δ_2, ε_2, etc., forment une série décroissante, et les temps (15) et (16) convergent vers la valeur commune $\frac{\pi}{\gamma h}$. Ils deviennent presque immédiatement égaux si δ_1 est petit (*). Il faut toujours excepter le temps employé pour atteindre le premier maximum qui est au moins égal à $\frac{\pi + \omega}{\gamma h}$.

Si δ_1, toujours plus petit que ω, lui est pourtant comparable, ce qui a lieu pour de petites valeurs de $\cot \omega = \frac{c - \lambda}{\gamma h}$, c'est-à-dire lorsque la résistance du disque est grande et la compensation imparfaite, l'inégalité de (15) et (16) montre qu'un mouvement rétrograde très-bref pourra se trouver compris entre deux mouvements directs s'exécutant

(*) Alors aussi on a $\varepsilon = \delta e^{-\cot \omega . \pi}$ à très-peu près.

dans un temps beaucoup plus long. Ce phénomène, on le voit, ne serait irrégulier qu'en apparence.

Écarts maximum et minimum.

En tenant compte du signe de $\sin\gamma ht$ (équat. 7), on voit que tous les minima sont plus petits que l'écart final, puisque

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left(1 - e^{-ct} - \frac{c}{\gamma h}\sin\gamma ht . e^{-\lambda t}\right) < \frac{M}{h^2}.$$

Quant aux maxima, les premiers peuvent être plus grands ou plus petits, car le dernier terme pris avec son signe $-\frac{c}{\gamma h}e^{-\lambda t}\sin\gamma ht$ est positif et peut être supérieur ou inférieur à e^{-ct}. Mais ils finissent toujours par devenir $> \frac{M}{h^2}$.

En effet,

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left[1 - e^{-\lambda t}\left(e^{-(c-\lambda)t} + \frac{c}{\gamma h}\sin\gamma ht\right)\right],$$

et l'exponentielle $e^{-(c-\lambda)t}$ diminuant sans cesse finit par tomber au-dessous de $\frac{c}{\gamma h}\sin\gamma ht$. Dans les appareils de Melloni que j'ai entre les mains, θ_1 a toujours été plus grand que la déviation finale. Toutefois, puisqu'il pourrait être plus petit, on conçoit qu'une valeur convenable des constantes et particulièrement de γh peut rendre θ_1 peu différent de $\frac{M}{h^2}$.

Quand par le progrès du temps $e^{-(c-\lambda)t} = e^{-\cot\omega.\gamma ht}$ est devenu négligeable, l'équation (13) se réduit à

$$\sin(\gamma ht - \omega) = 0,$$

d'où

$$\gamma ht = m\pi + \omega.$$

En vertu des relations (11) l'équation (10) devient alors

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left(1 + \frac{c}{H} e^{-\lambda t}\right) \text{ pour un maximum,}$$

ou

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left(1 - \frac{c}{H} e^{-\lambda t}\right) \text{ pour un minimum.}$$

L'amplitude des oscillations à droite et à gauche de l'écart final diminue en progression géométrique dont la raison est $e^{-\frac{\lambda\pi}{\gamma h}}$, puisque de l'une à l'autre position extrême le temps croît de $\frac{\pi}{\gamma h}$.

Il faut remarquer que si l'on avait $\lambda = 0$, c'est-à-dire si on supprimait l'action du cuivre qui amortit les oscillations, les écarts extrêmes passeraient de

$$\frac{M}{h^2}\left(1 + \frac{c}{H}\right),$$

à

$$\frac{M}{h^2}\left(1 - \frac{c}{H}\right),$$

et le mouvement continuerait indéfiniment, ou plutôt ne serait diminué qu'avec lenteur par la résistance de l'air.

Si en même temps on avait $c = \infty$, c'est-à-dire si la face antérieure de la pile atteignait son état stationnaire au moment même où commence l'observation, on aurait $\frac{c}{H} = 1$. A chaque oscillation (abstraction faite de l'air, etc.), l'aiguille viendrait toucher au point de départ. Du reste, au lieu de déduire ceci du cas général, il vaudrait mieux remonter à l'origine et intégrer

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2\lambda\frac{d\theta}{dt} + h^2\theta = M.$$

On aurait alors le mouvement tel qu'on l'observerait si

on ne fermait le circuit qu'après le moment où la pile a pris, sous l'action de la source, sa température stationnaire.

Valeurs numériques des constantes. — Comparaison des faits observés avec la théorie.

J'aurais désiré multiplier les observations et dans des circonstances variées. J'ai été arrêté par la difficulté de trouver d'excellents galvanomètres. Généralement, tous peuvent rendre de plus ou moins bons services, lorsqu'on a gradué directement pour chacun d'eux les déviations impulsives; mais beaucoup sont dissymétriques. Un même courant éloigne inégalement l'aiguille du zéro suivant le sens dans lequel elle marche. Dans ce cas, les petites déviations sont particulièrement fautives. Quelquefois aussi, et ce sont là des bizarreries dont je n'ai point la clef, l'aiguille, *après une ou deux oscillations*, s'arrête assez longtemps pour qu'on ait tout lieu de la croire arrivée à l'état final, puis tout à coup elle part brusquement et se déplace d'une division entière. Cela jette beaucoup d'incertitude sur la valeur des temps et des écarts successifs qu'il faut pourtant déterminer avec exactitude pour comparer la théorie avec l'expérience. Il a donc fallu se borner aux appareils qui ne présentaient rien de semblable.

Même avec un bon instrument il y a des causes d'erreur et des difficultés que je vais passer en revue.

1°. Quand les aiguilles sont trop astatiques et par conséquent disposées à obéir aux plus faibles influences, elles peuvent avoir deux ou plusieurs positions d'équilibre, en apparence sous la seule action de la terre. Il est très-difficile de les amener au zéro. Il me paraît prudent, lorsqu'on veut que l'appareil soit un thermomètre et non un thermoscope, de réduire la sensibilité jusqu'à ce que la force directrice suffise pour triompher des petites actions locales provenant du cuivre.

2°. Il arrive quelquefois que l'aiguille étant au zéro, s'en écarte plus ou moins lorsqu'on s'approche pour l'observer. Dans ce cas, il faut être fort en garde contre les objets en fer ou en acier qu'on peut avoir dans sa poche ou sur ses habits, clefs, boutons, etc. Quelquefois aussi, pour éviter l'action de la chaleur du corps sur l'air de la cloche, il peut être utile d'interposer une lame de cuivre. Cette précaution est moins nécessaire que la première.

3°. Enfin il peut arriver que la pile n'étant pas chauffée, l'aiguille bien fixe au zéro se déplace brusquement et vienne s'arrêter d'une manière tout aussi stable sur la première, la seconde, la troisième division, à droite ou à gauche, et cela lorsqu'on intervertit les communications comme on le ferait si, pendant l'expérience, on voulait changer le sens du courant. Ceci n'est point dû à des actions locales ; s'il en existe, elles sont demeurées les mêmes. La cause n'en est point dans un courant qu'on ferait naître en touchant les fils ; on peut les toucher sans rien produire quand on ne change pas les points d'attache.

Le déplacement a lieu infailliblement quand les rayons solaires directs ou diffusés échauffent une partie de l'appartement ; il varie de grandeur quand le soleil paraît et disparaît. Il ne se produit pas lorsque la température de l'enceinte est bien constante dans toutes ses parties, pendant les jours sombres, et lorsqu'on a soin de fermer les volets pendant plusieurs heures avant les observations.

De tout ceci il faut conclure que le phénomène en question est dû à un courant constant, persévérant des heures entières, et produit par une inégalité permanente de température qui s'établit entre les diverses parties de la pièce et par suite entre les deux faces antérieure et postérieure de la pile. Cette différence, fût-elle de quelques millièmes de degré, suffit pour rendre compte du déplacement de l'aiguille. Lorsqu'elle n'est pas due à une cause variable comme l'apparition ou la disparition du soleil, mais bien à

un état permanent de la pièce, il est facile de voir qu'il n'y a là aucune cause d'erreur, et que les déviations observées dans les expériences ordinaires seront exactes, pourvu qu'on les compte toujours à partir du point où s'arrête l'aiguille.

Temps.

Avec des aiguilles non récemment aimantées, l'état magnétique est singulièrement stable (*). En voici la preuve :

OBSERVATIONS FAITES AVEC LE MÊME APPAREIL.	2 DÉCEMB. 1857.	3 DÉCEMB. 1857.	14 DÉC. 1857.	30 JANVIER 1858.
Temps correspondant au 1er maximum.	19",8	19",8	20",0	19",5 à 20"
— au 1er minimum.	35,5	35,5	36,0	35,5
— au 2e maximum.	51,0	51,0	51,0	51,0
— au 2e minimum.	66,5	66,5	66,5	66,5
— au 3e maximum.	"	"	"	82,3
— au 3e minimum.	"	"	"	98,0
— au 4e maximum.	"	"	"	114,0

Il y a une demi-seconde d'incertitude sur chaque lecture. Toutefois, en prenant l'intervalle entre le troisième et le premier minimum $98'' - 35'',5 = 65'',5$, le quotient $\frac{62,5}{4} = 15,65$ donne avec une grande approximation la valeur constante $\frac{\pi}{\gamma h}$. De là on déduit $\gamma h = 0,2$.

Le temps du premier maximum $19'',75 = \frac{\pi + \omega + \delta_1}{\gamma h}$ conduit à

$$\omega + \delta_1 = 0,809$$
$$= \text{arc}\, 48^\circ\, 40'.$$

(*) Avec des aiguilles aimantées le jour même, le temps correspondant à un maximum peut différer d'une expérience à l'autre.

On prend cet arc pour première valeur approchée de ω et on remonte à l'aide de la relation

$$\sin\delta_1 = \sin\omega\, e^{-\cot\omega(\pi+\omega+\delta_1)} \quad \text{à} \quad \delta_1 = 1^\circ\, 18',$$

d'où

$$\omega = 47^\circ\, 22'.$$

Mais $\cot\omega = \dfrac{c-\lambda}{\gamma h}$, par suite

$$c - \lambda = 0,184,$$

$$H = \sqrt{\gamma^2 h^2 + (c-\lambda)^2} = 0,271.$$

Voici maintenant une série de déviations.

	1re OBSERVAT.	2e OBSERVAT.	VALEURS CALCULÉES.
1er maximum....	19,5	19,5	13,7 (1,425) = 19,5
1er minimum....	10,1	10,1	13,7 (0,735) = 10,1
2e maximum....	15,9	15,9	13,7 (1,162) = 15,9
2e minimum....	12,4	12,6	13,7 (0,90) = 12,4
3e maximum....	14,5	14,7	13,7 (1,06) = 14,5
3e minimum....	13,2	13,2	13,7 (0,962) = 13,2
4e maximum....	14,1	14,1	13,7 (1,023) = 14,0
Écart final.......	13,7		

A partir du premier minimum on peut admettre que les écarts sont donnés par la formule

$$\theta = \frac{M}{h^2}\left(1 \pm \frac{c}{H} e^{-\lambda t}\right).$$

Il en résulte

$$13,7 - 10,1 = 3,6 = 13,7 \cdot \frac{c}{H} e^{-\lambda . 35,5},$$

$$15,9 - 13,7 = 2,2 = 13,7 \cdot \frac{c}{H} e^{-\lambda . 51},$$

$$13,7 - 12,4 = 1,3 = 13,7 \cdot \frac{c}{H} e^{-\lambda . 66,5},$$

d'où, en cherchant la moyenne des quotients $\frac{3,6}{2,2}$, $\frac{2,2}{1,3}$, etc., on trouve

$$1,63 = e^{-\lambda.15,65}$$

et

$$\lambda = 0,031,$$
$$c = 0,184 + 0,031 = 0,215 \ (*),$$
$$\frac{c}{H} = 0,79.$$

Le premier maximum a été calculé par la formule complète

$$\frac{M}{h^2}\left(1 - e^{-ct} - \frac{c}{\gamma h} e^{-\lambda t} \sin \gamma h t\right),$$

où l'on a pris $t' = 19'',75$.

On trouve

$$\frac{c}{\gamma h} \sin \gamma h t' e^{-\lambda t'} = -0,4386,$$
$$e^{-ct'} = 0,0140,$$

par suite, pour la valeur de la parenthèse, 1,425.

Non-seulement, comme on l'a vu, l'état des aiguilles paraît fort stable, mais ce qui est encore plus rassurant relativement aux comparaisons d'intensité faites même à des intervalles assez éloignés, c'est que le coefficient 1,425 par lequel il faut diviser l'impulsion pour avoir $\frac{M}{h^2}$ n'éprouve

(*) On a fait une observation après avoir enlevé le noir de fumée qui couvre la face antérieure de la pile, et par hasard, quoique l'expérience ne soit pas du même jour, les déviations se sont trouvées presque identiques avec celles qu'on vient de citer.

On a trouvé écarts	19,8 10,1 16,1 12,4 14,7	Temps t', t'',...	20′ 0″ 35′ 5″ 51′ 0″ 66′ 5″

La valeur de c ne paraît donc pas dépendre de γ'. (*Voir* plus haut, p. 169.)

que des changements insignifiants lorsque γh change notablement.

Ainsi pour $\gamma h = 0,157$, ce qui porterait le temps t' de $19'',75$ à $24'',54$, c'est-à-dire augmenterait de près de 5 secondes le temps nécessaire pour atteindre le premier maximum, on aurait

$$\theta = \frac{M}{h^2}(1,414).$$

Pour $\gamma h = 0,25$, ce qui ferait descendre t' à $16'',4$, on aurait

$$\theta = \frac{M}{h^2}(1,40).$$

La valeur de c trouvée plus haut a un intérêt particulier. En effet $e^{-0,215 \times 32''} = 0,001$. Par conséquent après 32 secondes la face antérieure de la pile a pris un excès de température qui ne diffère plus que de $\frac{1}{1000}$ de l'état stationnaire. Au bout de 20 secondes il n'en différerait que de $\frac{1}{60}$ environ. On voit combien la pile thermo-électrique l'emporte en sensibilité sur les thermomètres les plus délicats.

Temps total mis par l'aiguille pour atteindre la déviation fixe.

On regardera l'aiguille comme fixe lorsque ses déplacements seront plus petits que 0,1 de division. Il faut chercher quel est le temps correspondant à un maximum ou à un minimum pour lequel on a

$$\frac{M}{h^2}\frac{c}{H}e^{-\lambda t} < 0,1.$$

En prenant $\frac{c}{H} = 0,79$, $\lambda = 0,031$ et $\frac{M}{h^2}$ successivement égal à 20, 10, 5, on trouve

Pour un écart fixe de 20 divisions, $163''$ correspondant à peu près au cinquième minimum;

Pour un écart fixe de 10 divisions, 141″ correspondant à peu près au cinquième maximum;

Pour un écart fixe de 5 divisions, 118″ correspondant à peu près au quatrième maximum;

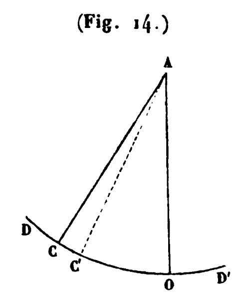
Rien n'étant changé d'ailleurs, si on rend les aiguilles plus ou moins astatiques, $H = \sqrt{\gamma^2 h^2 + (c - \lambda)^2}$ change; et on voit que le *temps total* nécessaire pour atteindre la déviation fixe est plus petit quand l'appareil est moins bien compensé.

Retour de l'aiguille au zéro.

Je terminerai par une observation que je crois nouvelle; du moins je ne l'ai vue consignée nulle part.

Lorsque l'aiguille, après un certain nombre d'oscillations, s'est arrêtée à la position fixe AC (*fig.* 14) distante du méri-

(Fig. 14.)



dien d'un angle $OAC = \frac{M}{h^2}$, on relève l'écran, ce qui supprime l'action de la source. A partir de ce moment, la face antérieure se refroidit; et, d'après ce qui a été démontré plus haut (page 167) l'excès décroissant de sa température sur celle de l'enceinte $T' - T_0$, est donné par la relation (26) qu'on remplace approximativement par

$$u = T' - T_0 = \frac{Q}{\gamma' + k'a} e^{-ct}.$$

L'énergie décroissante du courant l'est par l'expression $M'e^{-ct}$, M' et c ayant les mêmes valeurs que pendant l'échauffement.

L'action du magnétisme terrestre sur les aiguilles est toujours proportionnelle à la distance angulaire $OAC' = \frac{M}{h^2} - \theta'$ en appelant θ' les angles comptés à partir de AC. Les forces qui produisent le mouvement rétrograde étant connues, on peut écrire

$$\varpi \frac{d^2\theta'}{dt^2} + 2\lambda' \frac{d\theta'}{dt} + kM' e^{-ct} = kh'^2 \left(\frac{M}{h^2} - \theta'\right),$$

qui se ramène à

$$\frac{d^2\theta'}{dt^2} + 2\lambda \frac{d\theta'}{dt} + h^2\theta' = M(1 - e^{-ct}).$$

Or cette équation différentielle étant identique à l'équation (1), il en résulte que le mouvement en retour doit être exactement le même que le mouvement primitif. Les écarts comptés cette fois à partir de AC et dans le sens COD', doivent être les mêmes et être atteints dans le même temps que les écarts comptés à partir de AO et dans le sens de OCD.

Ces déductions sont pleinement confirmées par l'expérience. Voici d'abord une série de déviations observées à l'ordinaire.

(a)	Premier maximum......	28,0
	Premier minimum......	14,4
	Deuxième maximum....	22,8
	Deuxième minimum.....	17,9
	Troisième maximum....	21,0
	Troisième minimum.....	19,1
	Ecart final............	19,8

Le premier écart surpasse l'état final de 8,2 divisions et porte l'aiguille en D au delà du point C. En retrogradant, l'aiguille doit dépasser le point O de OD' = CD. Comme le

premier minimum a ramené l'aiguille en deçà de AC, elle reviendra dans la seconde période à gauche de AO de la même quantité, et ainsi de suite.

Voici ce qu'a donné l'observation. On a affecté du signe + les degrés comptés de O vers D', et du signe — les déviations comptées de O vers C.

+ 8,2
— 5,4
+ 2,8
— 2,1
+ 1,0
— 0,8

et comme l'aiguille avait pour déviation fixe 19,8, position qui sert de point de départ; les amplitudes des oscillations successives sont réellement :

$$(a') \quad \left\{ \begin{array}{l} 19,8 + 8,2 = 28,0 \\ 19,8 - 5,4 = 14,4 \\ 19,8 + 2,8 = 22,6 \\ 19,8 - 2,1 = 17,7 \\ 19,8 + 1,0 = 20,8 \\ 19,8 - 0,8 = 19,0 \end{array} \right.$$

En rapprochant les nombres (a) et (a'), on voit que la proposition est vérifiée.

On a trouvé de même

	Expérience ordinaire.	Mouvement en retour.
Premier maximum....	21,5	15 + 6,5 = 21,5
Premier minimum.....	11,0	15 — 4,2 = 10,8
	17,3	15 + 2,0 = 17,0
	13,6	15 — 1,4 = 13,6
	15,8	15 + 0,8 = 15,8
Ecart final........		15

Quant aux intervalles de temps après lesquels sont atteints les maxima et minima successifs, on a trouvé pour le

second mouvement comme pour le premier :

$$\begin{array}{r} 19'',8 \\ 35,5 \\ 51,0 \\ 66,5 \end{array}$$

Nous avons vu que, pour certaines valeurs des constantes, la déviation impulsive peut être très-voisine de l'écart définitif. Dans ce cas *la première* excursion rétrograde ne dépassera pas le zéro.

Dans la dernière partie de ce travail, celle qui concerne le mouvement de l'aiguille, je n'ai pu obtenir qu'une solution approchée. D'une part, pour intégrer l'équation différentielle, je n'ai considéré que les écarts qui ne surpassent pas un certain ordre de grandeur; d'autre part, pour représenter, en fonction du temps, l'échauffement ou le refroidissement de la face antérieure de la pile, et par suite l'énergie croissante ou décroissante du courant, je n'ai pris que le premier terme de la série d'exponentielles substituée à l'expression

$$\frac{2}{\pi} e^{-\frac{a^2}{b} t} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a^2}{b} t . v^2} dv}{1 + v^2}.$$

Cette dernière approximation est-elle suffisante? On peut le croire d'après l'accord très-satisfaisant des résultats théoriques et de l'expérience. Toutefois il est bon de remarquer que plusieurs des conclusions générales demeureraient les mêmes si on remplaçait l'équation (1) par

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2\lambda \frac{d\theta}{dt} + h^2\theta = M(1 - d' e^{-c't} - d'' e^{-c''t} \ldots),$$

sans limiter le nombre des exponentielles et en prenant toujours $d' + d'' + \ldots = 1$.

On trouverait en intégrant

$$\theta = \frac{M}{h^2} - \frac{M}{h^2}\left(\cos\gamma ht + \frac{\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht\right)e^{-\lambda t}$$
$$-\frac{M d'}{H'^2}\left[e^{-c't} + e^{-\lambda t}\left(\frac{c'-\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right)\right]$$
$$-\frac{M d''}{H''^2}\left[e^{-c''t} + e^{-\lambda t}\left(\frac{c''-\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right)\right].$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

où l'on a posé

$$H'^2 = c'^2 + h^2 - 2\lambda c', \quad H''^2 = c''^2 + h^2 - 2\lambda c'', \text{ etc.,}$$

et

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{M d' c'}{H'^2}\left[e^{-c't} + e^{-\lambda t}\left(\frac{c'-\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right)\right]$$
$$+\frac{M d'' c''}{H''^2}\left[e^{-c''t} + e^{-\lambda t}\left(\frac{c''-\lambda}{\gamma h}\sin\gamma ht - \cos\gamma ht\right)\right]$$
$$+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

L'équation $\frac{d\theta}{dt} = 0$ ne contient pas M, c'est-à-dire l'intensité Q de la source. Les temps t', t'', etc., que cette équation détermine en sont donc indépendants, et les maximas et minimas sont atteints au bout du même temps quand on fait des expériences successives avec des sources d'intensité différentes. Dans les valeurs de θ correspondant à un même maximum une seule chose change, c'est la valeur de M; les écarts maximas et minimas sont donc proportionnels à l'intensité de la source.

RECHERCHES POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES BASES ORGANIQUES;

Par M. A.-W. HOFMANN.

I. — *Action du chloroforme sur l'aniline.*

Dans une Note adressée à l'Académie des Sciences il y a quelques mois, j'ai fait allusion à quelques alcaloïdes nouveaux qui se produisent par l'action des bromures triatomiques sur les bases amidées primaires. Depuis cette époque, je me suis livré à l'examen détaillé de quelques-uns de ces corps; je me propose aujourd'hui de faire connaître le produit qui résulte de l'action réciproque de l'aniline et du chloroforme.

Ces deux corps n'agissent pas l'un sur l'autre à la température ordinaire; il ne se produit même aucune réaction par un contact prolongé à la température de l'eau bouillante. Mais chauffe-t-on de 180 à 190 degrés, dans un tube scellé à la lampe, un mélange à volumes égaux d'aniline et de chloroforme, et bientôt on voit celui-ci se concréter en une masse dure et cristalline, de couleur brune, contenant des chlorhydrates d'aniline et d'une base nouvelle.

Pour obtenir le nouveau corps à l'état de pureté parfaite, il est nécessaire de jeter le produit brun précédent sur un filtre et de le laver à l'eau distillée. Les premiers lavages ne renferment presque exclusivement que du chlorhydrate d'aniline, dont on peut séparer la base en ajoutant de la potasse à la dissolution. En examinant le liquide qui s'écoule aux différentes époques du lavage, on s'aperçoit bientôt que le corps basique séparé par la potasse montre de la tendance à se solidifier, et se présente sous la forme d'un précipité cristallin de couleur jaunâtre. On

traite alors le résidu brun par l'eau tiède (il faut éviter l'emploi de l'eau bouillante), on filtre le liquide pour en séparer une matière de nature résineuse, on décompose enfin la dissolution par la potasse ou par l'ammoniaque.

Le précipité cristallin ainsi obtenu est lavé à l'eau jusqu'à ce que toute trace d'alcali soit éloignée; puis on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool faible. Il est très-difficile de l'obtenir parfaitement blanc, en raison de la formation simultanée d'une matière jaunâtre qui y adhère avec persistance et dont on ne saurait le débarrasser complétement.

Ainsi purifiée, la nouvelle base se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée; quelquefois elle s'obtient en petites écailles. Mais quel que soit son aspect, elle possède toujours une couleur jaunâtre. Elle est insoluble dans l'eau; mais elle se dissout très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle est précipitée par l'eau d'une dissolution bouillante dans ces véhicules sous la forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement, en présentant une structure cristalline.

Cette base se dissout facilement dans les acides, et produit en général des sels cristallisables dont les solutions sont précipitées par la potasse et par l'ammoniaque. Les sels formés par cette base ne sont pas très-stables : leurs dissolutions se décomposent rapidement, surtout sous l'influence de la chaleur. Il y a reproduction d'aniline, en même temps qu'il se forme d'autres corps que je n'ai pas encore examinés.

L'analyse de la nouvelle substance présente d'assez grandes difficultés, en raison d'une petite quantité d'eau qu'elle retient opiniâtrément, même après un séjour prolongé sur l'acide sulfurique. On ne saurait la dessécher à l'aide de la chaleur, une température de 100 degrés suffisant pour la modifier profondément.

J'ai pu néanmoins établir nettement la nature de la base

par l'analyse d'un hydrochlorate parfaitement stable et d'un sel platinique bien défini.

Les résultats obtenus dans l'analyse de ces deux sels conduisent à la formule

$$C^{26}H^{12}N^2 = N^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2 H)''' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H \end{matrix} \right\}.$$

La nouvelle base est évidemment formée par la substitution de la molécule triatomique $(C^2H)'''$ à 3 équivalents d'hydrogène dans 2 molécules d'aniline qui s'agrégent en une molécule diammonique. On pourrait d'après cela donner à cette base le nom de *formyl-diphényle diammine*; c'est la diammoniaque dont 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par une molécule de formyle, 2 équivalents d'hydrogène par 2 molécules de phényle, 1 équivalent d'hydrogène restant sans remplacement.

La génération du composé précédent peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{4(C^{12}H^7N)}_{\text{Aniline (phénylamine).}} + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Terchlorure de formyle.}} = \underbrace{C^{26}H^{12}N^2, HCl}_{\text{Hydrochlor. de formyle diphényle diammine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^7N, HCl)}_{\text{Hydrochlorate de phénylamine.}}$$

Il résulte évidemment de la formation de la base qu'elle correspond à 2 molécules d'ammoniaque; néanmoins, comme un très-grand nombre de bases polyammoniques, elle est monoacide.

En effet, l'analyse de l'hydrochlorate a conduit à la formule.

$$C^{26}H^{12}N^2, HCl,$$

et celle de la combinaison platinique à la formule

$$C^{26}H^{12}N^2, HCl, PtCl^2.$$

Le nouveau dérivé de l'aniline éprouve sous l'influence des agents chimiques des modifications remarquables que

je n'ai fait qu'entrevoir et dont l'étude fera l'objet d'une communication ultérieure.

II. — *Transformations des diamides; cyanate et sulfocyanure de phényle.*

En m'occupant, il y a dix ans, de l'étude de l'aniline j'ai découvert deux corps bien cristallisés, la *carbanilide* (diphényl-carbamide) et la *sulfocarbanilide* (diphényl-sulfocarbamide) qui se forment dans un très-grand nombre de réactions. Le premier de ces corps se produit par l'action du gaz phosgène sur l'aniline, le second s'obtient très-facilement et en grande abondance dans la réaction réciproque de l'aniline et du bisulfure de carbone. La composition et la constitution de ces corps s'exprime par les formules suivantes :

Carbanilide........ $C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2} = \left.\begin{matrix}(C^{2}O^{2})'' \\ (C^{12}H^{5})^{2} \\ H^{2}\end{matrix}\right\} Az^{2}$,

Sulfocarbanilide.... $C^{26}H^{12}Az^{2}S^{2} = \left.\begin{matrix}(C^{2}S^{2})'' \\ (C^{12}H^{5})^{2} \\ H^{2}\end{matrix}\right\} Az^{2}$.

On peut les envisager comme dérivés de 2 molécules d'ammoniaque (diammoniaque) dans lesquelles 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 molécules de phényle et 2 autres équivalents d'hydrogène, dans le premier par la molécule biatomique $C^{2}O^{2}$, et dans le second par $C^{2}S^{2}$.

Les deux substances en question correspondent évidemment, quant à leurs formules, à l'urée et au sulfocyanure d'ammonium :

Urée.................. $C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} = \left.\begin{matrix}(C^{2}O^{2})'' \\ H^{2} \\ H^{2}\end{matrix}\right\} Az^{2}$.

Sulfocyanure d'ammonium. $C^{2}H^{4}Az^{2}S^{2} = \left.\begin{matrix}(C^{2}S^{2})'' \\ H^{2} \\ H^{2}\end{matrix}\right\} Az^{2}$.

Leur formation en outre présente une certaine analogie avec celle de l'urée et du sulfocyanure d'ammonium, car des expériences récentes ont constaté la production de l'urée par l'action réciproque du gaz phosgène et de l'ammoniaque, tandis que la génération du sulfocyanure d'ammonium est un fait établi depuis longtemps. Cependant, en comparant la nature chimique de ces quatre corps, l'analogie commence à disparaître; car, tandis que l'urée présente les caractères d'une base, et que la nature saline du sulfocyanure d'ammonium est bien définie, la carbanilide et la sulfocarbanilide paraissent être des substances parfaitement indifférentes.

Néanmoins en prenant en considération la différence existant entre les propriétés chimiques de l'urée et celles du sulfocyanure d'ammonium, et le fait que la constitution saline du premier corps est beaucoup plus cachée que celle du sulfocyanure, il m'a paru intéressant d'étudier l'action d'agents plus puissants sur la carbanilide, pour y dévoiler une construction saline semblable. L'expérience a réalisé cette prévision.

Dans la conception de cette idée, j'ai essayé de scinder les deux corps en question selon les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}}_{\substack{\text{Carbanilide.}\\ \text{Diphényl-carbamide.}}} = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}AzO^{2}}_{\substack{\text{Cyanate}\\ \text{de phényle.}}}$$

et

$$\underbrace{C^{26}H^{12}Az^{2}S^{2}}_{\substack{\text{Sulfocarbanilide.}\\ \text{Diphényl-sulfocarbamide.}}} = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}AzS^{2}}_{\substack{\text{Sulfocyanure}\\ \text{de phényle.}}},$$

équations suggérées par les transformations analogues de l'urée et du sulfocyanure d'ammonium :

$$\underbrace{C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2}}_{\text{Urée.}} = H^{3}Az + \underbrace{C^{2}HAzO^{2}}_{\text{Acide cyanique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^4Az^2S^2}_{\text{Sulfocyanure d'ammonium.}} = H^3Az + \underbrace{C^2HAzS^2}_{\text{Acide sulfocyanhydrique.}}$$

Ces réactions ont réussi sans trop de difficulté. En effet, en soumettant la carbanilide et la sulfocarbanilide à l'action d'agents capables de fixer l'aniline, tels que l'acide phosphorique anhydre, le chlorure de zinc, et même l'acide chlorhydrique anhydre, j'ai transformé la carbanilide en *cyanate de phényle*, substance que j'ai découverte à une époque antérieure parmi les produits de décomposition de l'oxamélanile, tandis que la sulfocarbanilide produit un corps remarquable, le *sulfocyanure de phényle*, qu'on n'avait pas encore obtenu.

Comme la carbanilide n'est pas très-facile à préparer, j'ai employé avec succès l'oxanilide, pour obtenir le cyanate de phényle. En effet, la distillation de l'oxanilide, qui se forme si facilement, avec de l'acide phosphorique anhydre, paraît être le meilleur procédé pour obtenir le cyanate de phényle en quantité un peu considérable. On peut admettre que dans la première phase de la réaction, l'oxanilide se transforme en carbanilide :

$$\underbrace{C^{28}K^{12}Az^2O^4}_{\text{Oxanilide.}} = C^2O^2 + \underbrace{C^{26}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Carbanilide.}}$$

Les caractères chimiques et les transformations du cyanate phénilique ayant été décrits dans un Mémoire précédent, je n'ai plus à faire mention que d'une métamorphose très-remarquable, que ce corps subit sous l'influence de la triéthylphosphine. En ajoutant le corps phosphoré au cyanate de phényle, il y a un dégagement de chaleur très-considérable, et le liquide après quelques minutes se prend en masse. La nouvelle matière cristallisée de l'alcool bouillant se présente sous forme de magnifiques tables rectangulaires, qui ont absolument la même composition que le cyanate de phényle. Cette matière est le *cyanurate de phényle*.

La triéthylphosphine semble, dans cette réaction, jouer le rôle d'un ferment; en effet, une baguette humectée avec le corps phosphoré et plongée dans une assez grande quantité de cyanate donne lieu à une transformation presque instantanée.

Le sulfocyanure de phényle se produit très-facilement par la distillation de la sulfocarbanilide avec de l'acide phosphorique anhydre. Obtenue à l'état de pureté absolue par une rectification sur l'acide phosphorique anhydre, ce corps constitue un liquide incolore, transparent, d'une densité de 1,135 à 15°,5; il bout constamment à 222 degrés centigrades, sous la pression barométrique de $0^{m},762$. L'odeur du sulfocyanure de phényle est aromatique et piquante, elle rappelle celle de la moutarde. Le corps en question est en effet l'huile de moutarde de la série phénylique :

Huile de moutarde, sulfocyanure d'allyle.......	$C^8 H^5 Az S^2 = C^6 H^5, C^2 Az S^2$,
Sulfocyanure de phényle..	$C^{14} H^5 Az S^2 = C^{12} H^5, C^2 Az S^2$.

Le sulfocyanure phénylique peut être distillé avec de l'eau et même avec de l'acide chlorhydrique sans éprouver la moindre altération. Les alcalis, au contraire, le décomposent très-facilement. Bouilli avec de la potasse alcoolique, il se transforme en sulfocarbanilide et en dernier lieu en carbanilide :

$$\underbrace{2C^{14}H^5AzS^2}_{\text{Sulfocyanure de phényle.}} + 4KO + 2HO = 2KS + K^2C^2O^6 + \underbrace{C^{26}H^{12}Az^2S^2}_{\text{Sulfocarbanilide.}}$$

$$\underbrace{2C^{14}H^5AzS^2}_{\text{Sulfocyanure de phényle.}} + 6KO + 2HO = 4KS + K^2C^2O^6 + \underbrace{C^{26}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Carbanilide.}}$$

Chauffé lentement avec de la phénylamine, le sulfocyanure de phényle se concrète instantanément en sulfocar-

banilide :

$$\underbrace{C^{14}H^{5}AzS^{2}}_{\text{Sulfocyanure de phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Phénylamine.}} = \underbrace{C^{26}H^{12}Az^{2}S^{2}}_{\text{Sulfocarbanilide.}}$$

Une réaction semblable s'effectue par l'ammoniaque. Chauffé doucement avec une solution alcoolique d'ammoniaque, le sulfocyanure de phényle se solidifie en un composé cristallin, que la solution dans l'eau dépose en aiguilles magnifiques.

Le corps nouveau se forme selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{5}AzS^{2}}_{\text{Sulfocyanure de phényle.}} + H^{3}Az = \underbrace{C^{14}H^{8}Az^{2}S^{2}}_{\text{Phényl-sulfocarbamide.}}$$

Cette matière est la thiosinamine de la série phénylique; comme la thiosinamine, elle possède les caractères d'une base faible. Je n'ai pas réussi à obtenir des composés définis avec les acides chlorhydrique et sulfurique; elle forme cependant très-facilement des combinaisons avec le nitrate d'argent et le bichlorure de platine. Le composé platinique a la composition usuelle :

$$C^{14}H^{8}Az^{2}S^{2}, HCl, PtCl^{2}.$$

Sous l'influence d'une solution bouillante de nitrate d'argent, la phényl-sulfocarbamide perd le soufre auquel se substitue une quantité correspondante d'oxygène, et est transformée en phényl-carbamide $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}$, matière que j'ai décrite dans mes recherches sur l'aniline.

Le sulfocyanure de phényle se combine facilement avec un très-grand nombre d'ammoniaques composées. Jusqu'à présent, je n'ai examiné que très-peu de ces corps, dont la composition est d'ailleurs indiquée par la théorie.

Un mélange de cyanate phénylique et de naphtylamine se concrète presque instantanément, en produisant la

phényl-naphtyl-sulfocarbamide :

$$\underbrace{C^{14}H^5Az^2S^2}_{\text{Sulfocyanure de phényle.}} + \underbrace{C^{20}H^9Az}_{\text{Naphtylamine.}} = \underbrace{C^{34}H^{14}Az^2S^2}_{\text{Phényl-naphtyl-sulfocarbamide.}}$$

La nouvelle matière, très-difficilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallise d'une solution bouillante en paillettes; dans ses propriétés elle ressemble beaucoup à la diphényl-sulfocarbamide, dont elle se rapproche aussi dans sa constitution :

$$C^{34}H^{14}Az^2S^2 = C^{12}H^6, \left.\begin{matrix}(C^2S^2)\\ C^{20}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$$

Le mode de production du cyanate et du sulfocyanure phénylique, mode qui forme le sujet de cette Note, se prêtera à la préparation d'un grand nombre de corps, prévus par la théorie, mais que l'expérience n'a pas encore réalisés. On sait que jusqu'à présent on a vainement essayé d'obtenir le cyanate et le sulfocyanure de phényle par la distillation des sulfophénates avec du cyanate et du sulfocyanure potassique, procédés suggérés par les résultats qu'on avait gagnés dans les séries méthylique, éthylique et amylique.

Déjà M. Vincent Hall, travaillant dans mon laboratoire, s'est occupé de dérivés de la naphtylamine. En distillant avec de l'acide phosphorique anhydre la *dinaphtylcarbamide* et la *dinaphtylsulfocarbamide*, M. V. Hall a obtenu le *cyanate* et le *sulfocyanure naphtylique* :

Cyanate de naphtyle..... $C^{22}H^7AzO^2 = C^{20}H^7, C^2AzO^2$,

Sulfocyanure de naphtyle. $C^{22}H^7AzS^2 = C^{20}H^7, C^2AzS^2$.

Ce sont des corps magnifiquement cristallisés, très-fusibles, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traités par des agents chimiques, ils don-

nent lieu à des réactions parfaitement analogues à celles qu'on obtient par les dérivés phényliques.

On ne peut douter que la talylamine et la cumylamine, etc., ne se comportent d'une manière semblable.

III. — *Éthylène-phénylamine et ses dérivés.*

On doit à M. Natanson la découverte d'un corps faiblement basique, qui se forme par la réaction du bichlorure d'éthylène sur l'aniline et qui a reçu le nom d'*acétylaniline*. La constitution de ce corps n'étant pas suffisamment fixée par les expériences de M. Natanson, j'ai engagé M. H. Basset, un de mes élèves, à préparer cette base au moyen de l'aniline et du bibromure d'éthylène. L'aniline est promptement attaquée par ce dernier corps, mais un simple examen permet de constater que la substance obtenue dans cette réaction par M. Basset est absolument différente de celle de M. Natanson, préparée au moyen du bichlorure, quoique les deux produits aient la même composition.

Un mélange de 1 volume de bibromure d'éthylène et de 2 volumes d'aniline, exposé pendant deux heures à la température de l'eau bouillante, ne tarde pas à se prendre en masse cristalline d'une solidité plus ou moins grande. Cette masse est principalement du bromhydrate d'aniline; cependant elle contient en outre trois nouvelles bases organiques, ou libres, ou à l'état de bromhydrates. Ces substances se forment en quantités très-différentes. Un corps magnifiquement cristallisé, difficilement soluble dans l'alcool, prédomine invariablement parmi les produits de la réaction; les deux autres bases, l'une d'une solubilité extrême, même dans l'alcool froid, l'autre absolument insoluble dans l'alcool, même bouillant, ne se forment qu'en très-petite quantité.

La préparation à l'état de pureté du produit principal de la réaction ne présente aucune difficulté. La masse so-

lide obtenue par la digestion de l'aniline avec le bibromure d'éthylène, est traitée par l'eau et soumise à la distillation, l'excédant du bibromure passe avec une petite quantité d'aniline échappée à la réaction. On mélange le résidu dans la cornue avec une solution concentrée de potasse, qui sépare toutes les bases existant à l'état de bromhydrates. La résine semi-solide obtenue de cette manière est lavée à l'eau et soumise à une nouvelle distillation avec de l'eau, pour en séparer une grande quantité d'aniline. Le résidu de cette opération après le refroidissement devient dur et cassant; traité par l'alcool bouillant il laisse la base insoluble à l'état de poudre blanche, farineuse, tandis que les deux autres bases se dissolvent. En se refroidissant, la solution dépose une belle cristallisation du produit principal, la base plus soluble restant en dissolution. Les cristaux ne se dissolvent qu'avec difficulté dans l'alcool; une ou deux cristallisations les rendent parfaitement purs.

Ainsi obtenue, la nouvelle base, que l'analyse caractérise comme *éthylène-phénylamine,* est une matière cristalline blanche, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther. Les solutions n'affectent pas les couleurs végétales. La nouvelle base se dissout très-facilement dans les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique d'une concentration moyenne, surtout à l'aide de la chaleur; en refroidissant, les solutions déposent des combinaisons salines bien cristallisées. Le chlorhydrate donne des précipités d'une couleur jaune par le bichlorure de platine et le terchlorure d'or. Soumise à l'action de la chaleur, l'éthylène-phénylamine fond à 148 degrés, elle bout vers 300 degrés et commence à distiller, mais non sans s'altérer en grande partie. Parmi les produits de cette décomposition, qui ne sont pas assez examinés, il y a de l'aniline en quantité considérable.

L'analyse de l'éthylène-phénylamine établit, comme

expression la plus simple pour cette matière, la formule

$$C^{16} H^{9} Az.$$

Cette expression est confirmée par l'analyse du chlorhydrate et du sel platinique, dont la préparation, à cause de leur instabilité, demande quelques préparations.

Ces sels renferment :

Chlorhydrate........	$C^{16} H^{9} Az, H Cl,$
Sel platinique........	$C^{16} H^{9} Az, H Cl, Pt Cl^{2}.$

La formation de l'éthylène-phénylamine est donc représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^{12}H^{7}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}Br^{2}}_{\text{Bibromure d'éthylène.}} = \underbrace{C^{12}H^{7}Az, HBr}_{\text{Bromhydrate de phénylamine.}} + \underbrace{C^{16}H^{9}Az, HBr}_{\text{Bromhydrate d'éthylène-phénylam.}}$$

Quelle est la constitution de cette nouvelle base? Le double aspect sous lequel se présente le bibromure d'éthylène exigeait des expériences additionnelles pour décider cette question. Dans quelques cas, ce corps remarquable fonctionne comme l'éther bromhydrique d'un alcool biacide, de l'alcool éthylénique (le glycol de M. Wurtz) comme $(C^{4} H^{4})'' Br^{2}$, tandis que dans la majorité des réactions il se scinde en acide bromhydrique et en un bromure $C^{4} H^{3} Br$, qu'on peut envisager comme l'éther bromhydrique d'un alcool monacide $C^{4} H^{4} O^{2}$, homologue de l'alcool allylique. Restait à établir si la nouvelle base renfermait la molécule originale $(C^{4} H^{4})''$ remplaçant 2 équivalents d'hydrogène, ou bien la molécule modifiée $C^{4} H^{3}$ ne remplaçant qu'un seul équivalent d'hydrogène. En d'autres termes, on avait à décider par l'expérience si la base était

$$\left.\begin{matrix}(C^{4}\ H^{4})'' \\ C^{12}\ H^{5}\end{matrix}\right\} Az = C^{16}\ H^{9}\ Az,$$

ou

$$\left.\begin{matrix}C^{4}\ H^{3} \\ C^{12}\ H^{5} \\ H\end{matrix}\right\} Az = C^{16}\ H^{9}\ Az.$$

L'action de l'iodure méthylique et éthylique sur la base paraît décider la question en faveur de la première formule, et c'est en admettant cette formule que j'ai choisi le nom de la substance.

Il est digne d'observation qu'outre notre *éthylène-phénylamine* et l'*acétylaniline* de M. Natanson, on connaisse une troisième base présentant encore la même composition. C'est la *phtalidine* de M. Dusart. La constitution de l'acétylaniline et de la phtalidine n'est pas encore fixée par des expériences décisives; il est très-probable cependant que l'acétylaniline renferme la molécule $C^4 H^3$, l'*acétyle* d'une époque antérieure et pour laquelle on a dernièrement proposé le nom plus convenable de *vinyle*, tandis que la phtalidine dérive d'hydrocarbone *styrole*, ou d'un corps isomère. On pourrait donc préciser la constitution de ces trois corps par les formules :

$$\left.\begin{array}{l}\text{Phtalidine.}\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \text{Styrylamine (?)}\ldots\ldots\ldots\end{array}\right\}\quad \left.\begin{array}{c}C^{16} H^7\\ H\\ H\end{array}\right\} Az,$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Acétylaniline.}\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \text{Vinyl-phénylamine}\ldots\ldots\ldots\end{array}\right\}\quad \left.\begin{array}{c}C^4 H^3\\ C^{12} H^5\\ H\end{array}\right\} Az,$$

$$\text{Ethylène-phénylamine}\ldots\quad \left.\begin{array}{c}(C^4 H^4)''\\ C^{12} H^5\end{array}\right\} Az.$$

J'ai déjà fait observer que le degré de substitution de l'éthylène-phénylamine a été fixé par le traitement du corps avec les iodures méthylique et éthylique, le bibromure d'éthylène n'exerçant plus d'action sur l'éthylène-phénylamine, même par un contact prolongé à des températures variant entre 100 et 150 degrés.

Un mélange d'éthylène-phénylamine avec de l'iodure méthylique au contraire, soumis pendant une ou deux heures à une température de 100 degrés, se prend en masse résineuse, flottant avec la base non altérée dans l'excédant

d'iodure. La distillation avec de l'eau en sépare l'iodure méthylique. Le résidu est alors soumis à des lavages à l'eau, prolongés jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus précipitée par la potasse; c'est ainsi qu'on purifie le produit de l'iodhydrate d'éthylène-phénylamine, qui se forme pendant la distillation. En cristallisant le résidu à plusieurs reprises dans l'eau bouillante (séparation de l'éthylène-phénylamine) et en dernier lieu dans l'alcool faible, on obtient un iodure parfaitement cristallin d'une couleur jaunâtre et qui peut être desséché à 100 degrés sans décomposition.

Pour ce corps l'analyse a établi la composition remarquable :

$$C^{34}\,H^{21}\,Az^{2}\,I = \left\{\begin{matrix} C^{16}\,H^{9}\,Az \\ C^{16}\,H^{9}\,Az \end{matrix}\right\} C^{2}\,H^{3}\,I.$$

Traitée par l'oxyde d'argent, la solution de l'iodure donne un liquide fortement alcalin et doué de toutes les propriétés de la classe des bases, dont l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium est le type. Acidulé par l'acide chlorhydrique, ce liquide produit un précipité amorphe d'un jaune pâle, renfermant

$$C^{34}\,H^{21}\,Az^{2}\,Cl,\ Pt\,Cl^{2} = \left\{\begin{matrix} C^{16}\,H^{9}\,Az \\ C^{16}\,H^{9}\,Az \end{matrix}\right\} C^{2}\,H^{3}\,Cl,\ Pt\,Cl^{2}.$$

La répétition de cette expérience dans la série éthylique a fourni des résultats parfaitement analogues. Toutefois la réaction étant moins énergique, il faut une digestion un peu plus longue. L'iodure formé est moins soluble dans l'eau bouillante et par conséquent plus difficile à séparer de l'éthylène-phénylamine non altérée. A l'état de pureté, l'iodure est une matière cristallisée en aiguilles d'un blanc jaunâtre. A 100 degrés, elle fond en huile jaune qui se solidifie en masse cassante par le refroidissement.

L'iodure de la série éthylique renferme

$$C^{36}\,H^{23}\,Az^{2}\,I = \left\{\begin{matrix} C^{16}\,H^{9}\,Az \\ C^{16}\,A^{9}\,Az \end{matrix}\right\} C^{4}\,H^{5}\,I.$$

Comme le composé méthylique, il est décomposé par l'oxyde d'argent, et la liqueur caustique fournit avec l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine un sel platinique analogue

$$C^{36}H^{23}Az^{2}Cl, PtCl^{2} = \left\{ \begin{matrix} C^{16}H^{9}Az \\ C^{16}H^{9}Az \end{matrix} \right\} C^{4}H^{5}Cl, PtCl^{2}.$$

L'action de l'iodure méthylique et de l'iodure éthylique, quoique différente de celle que j'avais attendue, me paraît néanmoins fixer d'une manière définitive le degré de substitution de l'éthylène-phénylamine. Il est évident que ce corps ne contient plus d'hydrogène remplaçable, et par conséquent que la molécule $(C^{4}H^{4})''$ équivalant à H^{2} a été assimilée par l'aniline.

Mais la constitution des corps formés par l'action de l'iodure méthylique et éthylique, comment l'interpréter? Sont-ce simplement des combinaisons des iodures alcooliques avec 2 molécules d'éthylène-phénylamine, analogues aux sels qui se produisent par l'union de 1 équivalent de l'iodure mercurique avec 2 équivalents d'ammoniaque?

L'existence de ces corps me semble suggérer de nouvelles considérations sur la nature de l'éthylène-phénylamine. La formule

$$C^{16}H^{9}Az$$

représente-t-elle la molécule de ce corps? Ne serait-il pas plus correct de la doubler et de considérer la formule

$$C^{32}H^{18}Az^{2}$$

comme la véritable expression de la molécule de l'éthylène-phénylamine? Cette base dériverait alors de 2 équivalents d'ammoniaque, elle serait une diamine, qu'on pourrait désigner sous le nom de *diéthylène-dyphényl-diamine* (*sit venia verbo*), et les sels de la base se présenteraient comme diammoniques :

14.

Diéthylène-diphényl-diamine. . $\left\{ \begin{matrix} (C^4\ H^4)''^2 \\ (C^{12}\ H^5)^2 \end{matrix} \right\} Az^2,$

Bichlorure. . . . . $\left\{ \begin{matrix} (C^4\ H^4)''^2 \\ (C^{22}\ H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^2\,Cl,$

Sel platinique. . . . . $\left\{ \begin{matrix} (C^4\ H^4)''^2 \\ (C^{12}\ H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^2\,Cl^2,\ 2\,Pt\,Cl^2.$

Au premier aspect il paraît certainement étrange qu'une molécule capable de fixer 2 équivalents d'acide chlorhydrique ne se combine qu'avec 1 équivalent d'iodure méthylique ou éthylique, membres bien établis du type chlorhydrique.

Cependant il ne manque pas de parallélismes.

L'expression

$$C^{20}\,H^{12}\,Az\,O^2$$

établie, il y a longtemps, par M. Liebig, pour la quinine, appuyée comme elle l'était par l'analyse de sels nombreux renfermant

$$C^{20}\,H^{12}\,Az\,O^2,\ H\,X$$

et particulièrement par celle d'une combinaison platinique,

$$C^{20}\,H^{12}\,Az\,O^2,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl^2,\ Aq,$$

a été adoptée à l'unanimité par les chimistes.

Quelques sels de la formule

$$2\,(C^{20}\,H^{12}\,Az\,O^2),\ H\,X,$$

étaient considérés comme sels anomaux, comme sels basiques; ce n'est qu'après la découverte des combinaisons méthylique et éthylique de la quinine,

$$2\,C^{20}\,H^{12}\,Az\,O^2,\ C^2\,H^3\,I$$

et

$$2\,C^{20}\,H^{12}\,Az\,O^2,\ C^4\,H^5\,I,$$

que les chimistes commencèrent à considérer la formule

$$C^{40} H^{24} Az^2 O^4$$

comme expression véritable de la molécule de la quinine.

Probablement qu'un examen plus approfondi des sels de l'éthylène-phénylamine (je garde ce nom pour le moment) nous fera connaître des composés salins correspondant aux dérivés méthylique et éthylique, et fournissant la preuve que l'éthylène-phénylamine, comme la quinine, est capable de former deux groupes de sels.

Il est digne d'observation que la nature diammonique de l'éthylène-phénylamine est, en outre, bien marquée par sa manière d'être sous l'influence de la chaleur; car tandis que tous les dérivés monammoniques de l'aniline sont volatils sans décomposition, l'éthylène-phénylamine, comme toutes les diamines bien établies du groupe, la mélaniline, la formyle-diphényldiamine, etc., est détruite par la chaleur.

En décrivant la préparation de l'éthylène-phénylamine, j'ai dit que l'action du bibromure d'éthylène sur l'aniline produit en même temps deux autres composés basiques. Ces substances, qui ne se forment qu'en très-petite quantité, se distinguent d'une manière saillante du produit principal de la réaction. Leur étude n'est pas encore terminée, cependant je peux dire, même dès à présent, qu'elles ont la même composition que l'éthylène-phénylamine. Une de ces bases, caractérisée par son extrême solubilité dans l'alcool, se change en éthylène-phénylamine par une simple transposition moléculaire. La relation que ces trois corps isomériques présentent entre eux n'est pas encore fixée par l'expérience, mais on arrive à penser qu'elle s'exprime par les formules suivantes :

Base soluble.	$C^{16} H^9 Az$,
Ethylène-phénylamine. . .	$C^{32} H^{18} Az^2$,
Base insoluble.	$C^{48} H^{27} Az^3$.

IV. — *Action du bichlorure de carbone sur l'aniline.*

Dans des Notes antécédentes, j'ai décrit la réaction réciproque de l'aniline, qu'on peut envisager comme prototype bien caractérisé des monamines primaires et des bromures et chlorures diatomiques et triatomiques. Les résultats obtenus dans ces réactions, la production de l'éthylène-phénylamine et de la formyl-diphényl-diamine, m'ont engagé à étudier l'influence sur l'aniline des chlorures organiques contenant même un nombre plus grand d'équivalents de chlore. L'agent dont j'ai fait choix est le bichlorure de carbone; c'est le gaz des marais tétrachloré ou bien le chloroforme dont l'hydrogène est remplacé par le chlore.

A la température ordinaire, l'aniline et le bichlorure de carbone ne réagissent pas l'un sur l'autre; à la température de l'eau bouillante, le mélange commence à se changer, mais même après une digestion de quelques jours la réaction est loin d'être achevée. Cependant, en soumettant un mélange de 1 partie de bichlorure de carbone et de 3 parties d'aniline, les deux corps à l'état anhydre, pendant à peu près trente heures à la température de 170 à 180 degrés, le liquide se trouve transformé en une masse noirâtre, ou molle et visqueuse, ou dure et cassante, selon le temps et la température.

Cette masse noirâtre, adhérant avec beaucoup de persistance aux tubes dans lesquels la réaction s'est effectuée, est un mélange de plusieurs corps. En épuisant par l'eau, on en dissout une partie, une autre restant insoluble à l'état d'une résine plus ou moins solide.

La solution aqueuse fournit par la potasse un précipité huileux renfermant une proportion très-considérable d'aniline non changée. En faisant bouillir dans une cornue ce précipité avec de la potasse diluée, l'aniline passe à la distillation, tandis qu'il reste une huile visqueuse se solidifiant peu à peu avec une structure cristalline. Des lavages par

l'alcool froid et une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant rendent le corps parfaitement blanc et pur, une substance très-soluble d'un cramoisi magnifique restant en dissolution.

La portion de la masse noirâtre qui restait insoluble dans l'eau se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique; elle est précipitée de nouveau de cette solution par les alcalis à l'état de poudre amorphe d'un rouge sale, soluble dans l'alcool qu'elle colore d'un riche cramoisi. La plus grande partie de cette substance est la même matière colorante qui accompagne le corps blanc cristallin. De l'autre côté, des quantités considérables de la substance cristalline se trouvent quelquefois dans le produit insoluble dans l'eau.

Le corps cristallin ne se dissout pas dans l'eau; il est difficilement soluble dans l'alcool bouillant et soluble dans l'éther. Par le refroidissement, la solution bouillante dans l'alcool dépose ce corps en tables quadrilatères allongées, groupées quelquefois autour d'un centre commun. Cette matière est une base bien définie, elle se dissout franchement dans les acides et est précipitée de ces solutions par les alcalis à l'état de poudre cristalline d'une blancheur éblouissante.

L'analyse de la nouvelle base a conduit à l'expression

$$C^{38}H^{17}Az^{3},$$

formule qui est confirmée par l'analyse d'un beau chlorhydrate,

$$C^{38}H^{17}Az^{3}, HCl,$$

qu'on obtient en faisant bouillir la nouvelle base avec une quantité suffisante d'acide chlorhydrique dilué. En refroidissant, la solution dépose le chlorhydrate, qui n'est pas trop soluble à l'état cristallin.

Une confirmation additionnelle de la formule a été fournie par l'analyse d'un sel platinique d'un jaune clair ren-

fermant

$$C^{38} H^{17} Az^3, H Cl, Pt Cl^2.$$

Le chlorhydrate aussi bien que le sel platinique sont extrêmement solubles dans un excès d'acide chlorhydrique, qu'on doit donc éviter avec soin dans leur préparation.

La phase de l'action du bichlorure de carbone sur l'aniline qui donne naissance à la base nouvelle, s'exprime par l'équation suivante :

$$6 C^{12} H^7 Az + C^2 Cl^4 = C^{38} H^{17} Az^3, H Cl + 3 (C^{12} H^7 Az, H Cl).$$

La formation du corps nouveau est très-facile à saisir. Il dérive évidemment de 3 molécules d'aniline, dont 4 équivalents d'hydrogène sont éliminés par les 4 équivalents de chlore dans le bichlorure de carbone, le carbone entrant dans le système comme molécule biatomique. Le corps nouveau se présente ainsi comme *triamine :*

$$\left.\begin{matrix} C''^2 \\ (C^{12} H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^3.$$

A première vue la substitution du carbone à l'hydrogène paraît étrange, parce que nous ne sommes pas encore habitués à ce genre de remplacement, quoiqu'il ne présente rien d'invraisemblable. Néanmoins la formule de la nouvelle base permet encore une autre interprétation. On pourrait admettre qu'une molécule d'aniline est détruite, que le carbone du bichlorure se combinant avec l'azote remplace à l'état de cyanogène, comme molécule monatomique, l'hydrogène d'un système diammonique. Dans la conception de cette idée, la base nouvelle se présente comme *diamine* commune,

Cyano-triphényle-diamine. . . . . $\left.\left\{\begin{matrix} C^2 Az \\ (C^{12} H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right.\right\} Az^2.$

Regardée sous ce point de vue, la nouvelle base se lie

intimement à la *mélaniline*, qu'on peut envisager comme cyano-diphényle-diamine,

$$\text{Mélaniline.......}\quad C^{26}\,H^{13}\,Az^{3} = \left\{\begin{matrix} C^{2}\ Az \\ (C^{12}\,H^{5})^{3} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az^{2},$$

et il est digne d'observation que le cyano-triphényle-diamine, dans son apparence comme aussi dans ses propriétés chimiques, ressemble à la mélaniline d'une manière remarquable.

Si l'expérience venait à l'appui de l'hypothèse qui admet du cyanogène dans la nouvelle base, la série phénylique ne présenterait pas moins de quatre diamines bien caractérisées, savoir :

$$\text{Diéthylène-diphényle-diamine...}\quad \left\{\begin{matrix} (C^{4}\ H^{4})''_{2} \\ (C^{12}\,H^{5})^{2} \end{matrix}\right\} Az^{2},$$

$$\text{Formyle-diphényle-diamine.....}\quad \left\{\begin{matrix} (C^{2}\ H)''' \\ (C^{12}\,H^{5})^{2} \\ H \end{matrix}\right\} Az^{2},$$

$$\text{Cyano-diphényle-diamine......}\quad \left\{\begin{matrix} C^{2}\ Az \\ (C^{12}\,H^{5})^{2} \\ H^{3} \end{matrix}\right\} Az^{2},$$

$$\text{Cyano-triphényle-diamine......}\quad \left\{\begin{matrix} C^{2}\ Az \\ (C^{12}\,H^{5})^{3} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az^{2}.$$

J'ai l'intention de pousser mes recherches encore plus loin dans cette direction et d'examiner en prochain lieu l'action du protochlorure de carbone ($C^{4}\,Cl^{4}$) et du sesquichlorure de carbone ($C^{4}\,Cl^{6}$) sur l'aniline.

SUR L'HYDROGÈNE SILICIÉ;

PAR M. F. WOHLER.

Traduit du *Bulletin de la Société royale de Gœttingue*, par L. GRANDEAU.

Malgré le nombre des essais tentés, on n'était pas parvenu jusqu'ici à préparer l'hydrogène silicié par voie purement chimique. On avait remarqué cependant que ce gaz prenait naissance lorsqu'on dissolvait dans l'acide chlorhydrique de l'aluminium (1) ou du manganèse (2) chargés de silicium. Mais il s'en forme une si petite quantité, que l'hydrogène auquel ce gaz est mélangé ne s'enflamme pas spontanément. Le hasard a indiqué enfin un mode de préparation aussi simple que celui de l'hydrogène phosphoré, tellement simple, qu'on peut montrer dans un cours les propriétés remarquables de ce gaz. C'est M. Martins, le fils de mon célèbre ami de Munich, qui, dans mon laboratoire, a le premier observé qu'une scorie provenant de la préparation du magnésium par le procédé de Deville, possédait la propriété de dégager au contact de l'acide chlorhydrique un gaz spontanément inflammable. Dans ce cas, le gaz ne pouvait être autre que l'hydrogène silicié provenant, sans aucun doute, de magnésium silicié. Les nombreux essais que nous avons faits en commun sur ce sujet, ont complétement vérifié l'exactitude de cette hypothèse.

On prépare de la manière suivante le mélange destiné à donner l'hydrogène silicié : on prend 40 grammes de chlorure de magnésium fondu, 35 grammes de fluosilicate de soude fortement desséché, et 10 grammes de chlorure de sodium fondu; on les pulvérise finement dans un mortier

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII.
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII.

chaud, on mélange intimement le tout, on l'introduit ensuite dans un vase de verre chauffé et susceptible d'être fermé, on ajoute rapidement 20 grammes de sodium découpé en fragments aussi petits que possible qu'on agite avec la poudre pour l'y mélanger; on a tenu prêt un creuset de Hesse chauffé au rouge, dans lequel on verse le mélange en une seule fois. Après avoir recouvert le creuset, on donne un petit coup de feu : bientôt la réaction s'annonce par des craquements répétés. Aussitôt que le bruit a cessé et qu'on n'aperçoit plus de flammes de sodium au-dessus du couvercle, on retire le creuset du feu, on le laisse refroidir et on le casse.

Le creuset renferme une masse gris-noirâtre, fondue, remplie de globules et de lamelles doués d'un éclat métallique et gris de fer foncé. Cette masse sert directement à la préparation de l'hydrogène silicié. Je reviendrai plus loin à cette opération; je veux seulement faire observer ici que nous avons obtenu par des mélanges en d'autres proportions, notamment avec moins de sodium, des masses qui dégageaient également bien du gaz spontanément inflammable. Nous avons même obtenu un semblable résultat en substituant au fluosilicate de soude un mélange de cryolithe et de silicate de soude, ou en remplaçant le chlorure de magnésium fondu par du chlorure double de magnésium et de sodium préparé en dissolvant de la magnésie dans l'acide chlorhydrique, ajoutant à la solution 1 quart de chlorure de sodium, évaporant, desséchant complétement et fondant.

Pour dégager le gaz, on verse la masse grossièrement pulvérisée dans un petit flacon bitubulé, dont l'une des tubulures est munie d'un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond du vase, et l'autre d'un tube abducteur large et court. On remplit entièrement d'eau l'appareil qu'on plonge ensuite dans la cuve pneumatique, au-dessus du niveau de l'eau, de telle sorte que le tube abducteur soit

également plein d'eau et qu'il ne reste pas une bulle d'air dans tout l'appareil. Après avoir disposé au-dessus de l'orifice du tube abducteur une éprouvette remplie d'eau, on verse peu à peu, par le tube à entonnoir, de l'acide chlorhydrique concentré, en ayant soin qu'aucune bulle d'air ne pénètre dans le flacon. Le gaz se dégage avec une grande violence et en produisant une forte mousse qui est inévitablement entraînée jusque dans l'éprouvette, mais qui se dépose au bout de peu de temps, de telle sorte qu'on peut remplir une autre éprouvette de gaz privé de cette écume. L'opération entière doit être effectuée avec de l'eau bouillie; car, si l'on emploie de l'eau renfermant de l'air, le gaz devient nébuleux et perd bientôt la propriété de s'enflammer spontanément. Il n'est pas difficile de transvaser sur le mercure et de sécher le gaz recueilli sur l'eau dans une éprouvette munie d'un robinet. On relie la cloche à un tube à chlorure de calcium, et cela par un tube aussi court et étroit que possible. Au premier moment le gaz s'enflamme dans les tubes qui contiennent encore de l'air, cela ne présente aucun danger, puis il s'enflamme à l'orifice du tube à chlorure qu'on introduit alors sous le mercure.

Pour corroborer et compléter les précédentes observations sur ces gaz, nous ajouterons les remarques suivantes. Chaque bulle de gaz s'enflamme au contact de l'air avec une violente explosion et une flamme blanche. L'acide silicique qui résulte de cette combustion produit, tout à fait comme au cas de l'hydrogène phosphoré, de beaux anneaux qui finissent par se dissiper dans l'air sous forme de fils et de flocons. Souvent ces flocons sont colorés en brun par du silicium non comburé. Quand le gaz se répand directement dans l'air à sa sortie d'un tube, il produit une grande flamme blanche, très-éclatante. Si l'on ouvre au contact de l'air un cylindre étroit rempli de gaz, la flamme s'abaisse peu à peu et les parois intérieures du cylindre se recouvrent de silicium brun amorphe. Si l'on fait arriver le gaz dans l'air

enfermé sur l'eau, le nuage d'acide silicique formé se dépose à la surface de l'eau, sous la forme d'une poudre blanche. L'hydrogène silicié est déjà complétement décomposé à une faible chaleur rouge. Si on le fait passer à travers un tube de verre porté au rouge sombre, toute la paroi intérieure de ce tube se recouvre d'un enduit miroitant opaque et brun foncé de silicium amorphe. Le gaz se comporte de la même manière lorsqu'on reçoit sa flamme contre une lame de porcelaine. On avait déjà observé précédemment que l'hydrogène silicié détone violemment avec le chlore gazeux. On peut, au contraire, le mélanger sans qu'il subisse d'altération avec le protoxyde et le bioxyde d'azote. La lessive de soude, l'ammoniaque, paraissent n'avoir pas non plus d'action sur lui.

Malgré son inflammabilité extraordinaire, le gaz ainsi préparé est toujours mélangé, comme il résulte de nos recherches, à une quantité notable d'hydrogène libre, mais beaucoup moins considérable que dans la préparation par voie électrolytique, comme on peut le conclure de l'intensité et de la vive lumière avec laquelle il brûle. Aussi ne sommes-nous pas encore arrivé à établir d'une manière définitive la composition de ce gaz. Pour le moment, nous ne pouvons que confirmer l'observation faite précédemment (1), à savoir que le volume de l'hydrogène a subi une condensation. En effet, après avoir chauffé à l'aide de la grande lampe à alcool, dans des cloches courbes et sur le mercure, des volumes mesurés d'hydrogène silicié sec jusqu'à ce qu'il ne se séparât plus de silicium brun amorphe, nous avons trouvé dans deux essais que 100 volumes donnaient 111 et 112 volumes.

Aux nouvelles propriétés reconnues à l'hydrogène silicié appartient la faculté de précipiter plusieurs dissolutions métalliques, telles que le sulfate de cuivre, le nitrate d'ar-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome LII.

gent et le chlorure de palladium; il est sans action sur les solutions d'acétate de plomb et de chlorure de platine. Nous n'avons pas essayé son action sur d'autres sels; nous avons fait ces essais en recueillant le gaz dans des éprouvettes remplies de dissolutions salines et en l'agitant avec le liquide.

A la surface de la solution du sel de cuivre et sur les parois mouillées par elle, il se produit immédiatement une pellicule rouge de cuivre foncé qui, vue par transparence, en lames minces, est jaune brun. Des bulles de gaz se rassemblent peu à peu sous cette pellicule, et quand le gaz est complétement décomposé, on observe que le volume de l'hydrogène restant a toujours augmenté.

Le siliciure de cuivre ainsi formé s'altère promptement au contact de l'air et se transforme en silicate de cuivre jaune-citron. Arrosé d'acide nitrique étendu, il est immédiatement décomposé et il se dépose du cuivre métallique. L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement d'hydrogène et dépôt de protoxyde de silicium. Dans la lessive de potasse, il donne lieu à un vif dégagement d'hydrogène et laisse déposer du cuivre exempt de silicium. Mais comme il dégage de l'hydrogène, même avec l'ammoniaque, il semble renfermer, à l'état de mélange, du protoxyde de silicium dont la production pourrait avoir des rapports avec l'augmentation de volume indiquée plus haut.

Avec le nitrate d'argent, l'hydrogène silicié précipite une substance noire qui est sans doute du siliciure d'argent, mais il y a en même temps réduction à l'état métallique gris d'argent qui se présente sous forme d'une poudre grise. Dans ce cas, nous n'avons pas observé d'augmentation du volume de l'hydrogène.

Le sel de palladium donne du palladium gris-noirâtre exempt de silicium. Il était du plus haut intérêt de connaître de plus près ce composé particulier qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne de l'hydrogène silicié. Nous

avons fait à cet égard beaucoup d'essais; nous avons prodigué de grandes quantités de sodium et de chlorure de magnésium, sans être arrivé cependant avec certitude à résoudre la question. Les observations que nous avons faites à ce sujet sont les suivantes :

Comme nous l'avons dit plus haut, on n'obtient le composé propre à préparer le gaz qu'en petits fragments ou en très-petits globules disséminés dans la scorie. Nous avons essayé de l'obtenir en une seule masse fondue, en opérant les réductions, avec addition de spath fluor, dans un fourneau à vent muni d'un fort tirage, et en élevant la température, après la réduction effectuée, au moins à la chaleur de fusion de la fonte. Nous avons obtenu ainsi des grains métalliques bien fondus, noir de fer foncé, dont le faible poids total n'équivalait pas à beaucoup près au poids des matières employées. Cette substance ressemble tout à fait au siliciure d'aluminium; elle est cassante et sa cassure est très-cristalline. Avec l'acide chlorhydrique, elle produit un vif dégagement de gaz spontanément inflammable et laisse pour résidu du silicium cristallisé et du protoxyde de silicium dense, ce qu'on reconnaît facilement à la vive effervescence due à l'hydrogène que dégage le résidu avec l'ammoniaque. La production de cet oxyde fait aussi que l'action de l'acide sur un fragment un peu volumineux de la substance ne tarde pas à cesser et ne recommence qu'après qu'on a pulvérisé le morceau.

Plongé dans une dissolution de sel ammoniac qui dissout, comme on le sait, très-facilement le magnésium, un morceau de cette substance dégage d'abord vivement de l'hydrogène, mais cette action ne tarde pas à cesser. Si au contraire on l'arrose de sel ammoniac, après l'avoir réduite en poudre, elle dégage avec une grande violence du gaz spontanément inflammable. La dissolution, qui possède une odeur très-forte d'ammoniaque, renferme alors beaucoup de chlorure de magnésium. Lorsque toute action a cessé, il

reste une poudre métallique grise qui donne lieu de nouveau, avec l'acide chlorhydrique, à un vif dégagement d'hydrogène spontanément inflammable, et laisse pour résidu du silicium cristallin et du protoxyde de silicium.

D'après ces faits, ces masses métalliques semblent être un mélange de trois substances, savoir, de silicium libre, d'un siliciure de magnésium qui dégage de l'hydrogène silicié avec une dissolution de sel ammoniac et surtout avec l'acide chlorhydrique, et d'un siliciure de magnésium qui dégage, avec l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène libre et forme du protoxyde de silicium. Ce dernier se rencontre toujours en quantité dans l'écume qui se produit dans la préparation de l'hydrogène silicié, et c'est même lui qui produit cette forte mousse mélangée à la masse.

Dans une préparation de la scorie destinée à donner le gaz, préparation que nous avions faite sur une échelle beaucoup plus grande que d'habitude, se trouvèrent une grande quantité de petits globules métalliques, noirs, visiblement produits par la haute température développée au moment de la réduction, et qui, malgré leur nombre, pesaient ensemble à peine un gramme. Comme la scorie, ces petits globules ont dégagé très-vivement du gaz spontanément inflammable et se sont dissous en laissant seulement du protoxyde de silicium, mais pas de silicium. Comme plusieurs d'entre eux contenaient visiblement du magnésium libre, on a traité $0^{gr},594$ de cette substance par une solution concentrée de sel ammoniac jusqu'à ce que le résidu cessât de dégager de l'hydrogène. Au commencement de la réaction, le liquide s'est fortement échauffé, et il y a eu dégagement d'ammoniaque. Le résidu insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque pesait $0^{gr},189$ ou 31,8 p. 100 du poids de la substance employée.

Ce résidu consistait en un agrégat d'octaèdres réguliers, gris de plomb et reconnaissables à l'œil nu, et présentant, en partie, des surfaces cubiques. Ces $0^{gr},189$ se

sont dissous dans l'acide chlorhydrique, avec vif dégagement d'un gaz qui d'abord ne s'enflamma pas, mais qui devint bientôt spontanément inflammable et produisit de violentes explosions. Il ne resta aucune trace de silicium, mais seulement du protoxyde de silicium blanc, pulvérulent. Après calcination, cet oxyde donna $0^{gr},124$ d'acide silicique = 0,058 ou 30,6 pour 100 de silicium.

Le phosphate de magnésie précipité de la dissolution pesait après calcination $0^{gr},463$ = 0,100 ou 52,9 pour 100 de magnésium. Sur 100 parties de la combinaison employée, il y eut donc une perte de 16,7. Si l'on admet que cette perte consiste en silicium qui a disparu sous la forme d'hydrogène silicié et si l'on ajoute à ce poids 30,6 de silicium trouvé plus haut, ce composé cristallisé a pour composition

Magnésium....	52,9
Silicium.....	47,1
	100,0

Or ces chiffres correspondent exactement à la formule

$$Mg^2Si.$$

Si ce corps était décomposé par l'acide chlorhydrique exactement en chlorure de magnésium et en hydrogène silicié, le gaz corrrespondrait par sa composition à la formule

$$SiH^2$$

et pourrait consister en $1\frac{1}{2}$ volume de silicium gazeux et 2 volumes d'hydrogène. Mais, comme on l'a vu, il se produit en même temps du protoxyde de silicium dont la formation pourrait cependant reposer sur une décomposition secondaire et se trouver en rapport avec la production simultanée d'hydrogène libre. M. Martins a entrepris de décider ces questions par des recherches plus approfondies.

Résumé d'un travail de M. Ed. Haeffely, de Mulhouse, inséré dans le Philosophical Magazine d'octobre 1855 et intitulé : Expériences sur quelques composés d'étain et d'arsenic, et remarques sur ce travail;

PAR M. A. LEVOL.

Le stannate de soude, employé en teinture comme mordant, est souvent mêlé d'arséniate de soude dont il est utile de déterminer la quantité, car, dit M. Haeffely, d'après des expériences faites par lui sur une grande échelle, l'hydrate de peroxyde d'étain mérite pour cet emploi la préférence sur l'arséniate.

Dans le but d'établir un procédé nouveau pour faire cette analyse, M. Haeffely s'est livré à des expériences dont voici le résumé : « En versant un excès d'acide nitrique dans » une solution de stannate et d'arséniate de soude où ce » dernier prédomine et en faisant bouillir, on a un pré- » cipité qui, analysé par la méthode délicate indiquée par » M. Levol (1) a donné :

Étain métallique..	45,0	46,3	45,21
Arsenic.........	27,2	26,3	»

» représentant AsO^5, $2SnO^2$, qui exige :

Étain.........	44,52
Arsenic.......	28,31

» Séché à l'étuve à 120 degrés centigrades, l'hydrate a » perdu 25,3 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 10 équi- » valents.

» L'acide phosphorique en excès donne avec le peroxyde » d'étain un hydrate correspondant.

» M. Levol a trouvé qu'il convenait d'employer de 15 à » 20 parties d'étain contre 1 d'arsenic; mais en opérant » dans des circonstances différentes, je suis parvenu à n'en » employer que 20 parties pour 12,72 de métalloïde.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XVI (3e série).

» Les résultats précédents pourront être appliqués dans » l'analyse quantitative et, à l'aide d'un calcul très-simple, » on peut remplacer l'opération délicate et quelque peu » compliquée de M. Levol.

» J'ai profité de la composition constante de la combinai- » son AsO^5, $2SnO^2$ pour calculer des analyses de stannates » de soude du commerce contenant de fortes additions » d'arséniate de soude.

» Pour cela faire, on ajoute au produit commercial une » *quantité connue d'arséniate de soude pur*, et l'on fait » bouillir avec de l'acide nitrique; on recueille l'arséniate » d'étain et on le calcule d'après la formule ci-dessus, puis » on précipite la liqueur au moyen de l'hydrogène sul- » furé, l'arsenic qu'elle recèle encore, c'est-à-dire celui » qui a été ajouté en excès avec intention, et l'on a ainsi la » base du calcul pour établir la quantité d'arsenic préexi- » stant dans le sel soumis à l'opération.

» *Décomposition de* $AsO^5, 2SnO^2, 10HO$.

» En présence d'un excès d'alcali fixe (soude ordinaire), » l'arséniate d'étain produit deux sels; l'un, qui contient » tout l'arsenic cristallin en aiguilles soyeuses; l'eau mère » contient le stannate de soude ordinaire; la réaction est » celle-ci :

$$2(AsO^5, 2SnO^2)+9NaO=2(AsO^5), 6NaO, SnO^2+3(SnO^2, NaO).$$

» On obtient encore ce même sel en faisant bouillir » 2 équivalents d'arséniate de soude tribasique, avec l'é- » quivalent d'hydrate de peroxyde d'étain (lorsqu'on rem- » place cet oxyde par de l'alumine, on obtient un arséniate » d'alumine et de soude).

» On a procédé à l'analyse du sel d'étain par des procé- » dés directs.

» Un courant d'air privé d'acide carbonique que l'on a » fait passer sur 100 parties de ce sel leur a fait perdre » 48 pour 100 d'eau.

» 100 parties traitées par un excès d'acide nitrique bouil-
» lant ont produit 13^{parties},95 d'arséniate d'étain insoluble
» AsO^5, $2\,SnO^2$, correspondant à

$$\begin{array}{rll} 7,887 & SnO^2 & = 2 \text{ équivalents,} \\ 6,063 & AsO^5 & = 1 \text{ équivalent,} \\ \hline 13,950 & & \end{array}$$

» 100 parties acidulées au moyen de l'acide chlorhydrique et traitées par un courant d'hydrogène sulfuré donnèrent 41 parties,5 de sulfures d'étain et d'arsenic.

» Ces deux poids étant établis, un simple calcul put être substitué à la longue opération de M. Levol; il n'y eut qu'à calculer en sulfures les 13 parties,95 d'arséniate et à les déduire de 41,5, quantité totale des sulfures obtenus, comme il suit : 13,95 de $AsO^5\,2\,SnO^2$ = 15,825 = $AsS^5\,2\,SnS^2$; et 15,825 $AsS^5\,2\,SnS^2$, déduits de 41,5 poids total des sulfures, il reste 25,675 pour AsS^5 = 19,05 AsO^5.

» En évaporant à siccité l'acide chlorhydrique filtré, j'obtins 37 de chlorure de sodium = 19,6 de soude.

Récapitulation des nombres.

	Expérience.	Calcul.	Equivalents.		
AsO^5....	25,113	24,442	115,0	1	équival.
SnO^2....	7,887	7,970	93,0	½	»
NaO.....	19,600	19,766	37,5	3	»
HO	48,000	47,822	225,0	25	»
	100,600	100,000	470,5		

» D'où la formule de ce sel

$$2(AsO^5)\,6(NaO,\,SnO^2)\,50\,HO.$$

Je me permettrai de faire remarquer que le parallèle établi par M. Haeffely entre son procédé et celui que j'ai fait connaître il y a une douzaine d'années, manque d'à-propos. M'occupant alors, comme l'indique le titre de mon Mémoire, *Du dosage de l'arsenic dans les métaux usuels*

et dans leurs alliages, j'avais pour objet d'établir une méthode qui permît d'apprécier quantitativement de très-minimes quantités d'arsenic dans ces matières, et nullement d'analyser des mélanges de stannate et d'arséniate de soude; or, il est évident que les indications fournies par M. Haeffely seraient tout à fait inapplicables pour doser l'arsenic dans les conditions où je m'étais placé. Concevrait-on, par exemple, qu'il fût possible de séparer quantitativement d'un hydrate d'étain arsénifère provenant d'un bioxyde ne renfermant que quelques millièmes d'arsenic, ce métalloïde par la cristallisation du mélange de stannate et d'arséniate de soude obtenu en traitant l'hydrate arsénifère par la soude?

C'est à la sagacité du chimiste à choisir dans chaque cas particulier le procédé le plus convenable; si la nouvelle méthode est mieux appropriée à l'exécution des essais industriels, l'autre, si je ne me trompe, conservera ses avantages toutes les fois qu'il s'agira de recherches délicates et exigeant quelque précision.

Amfreville-la-Mi-Voie, le 20 août 1858.

A Messieurs les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

Messieurs,

Nous trouvons dans le dernier numéro des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIII, page 504, une Lettre de M. H. Sainte-Claire Deville, à propos de notre ouvrage sur l'*Aluminium et les métaux alcalins*.

Nous avons longtemps hésité à répondre à cette Lettre, ne pouvant nous décider à attribuer à son auteur tout ce qu'elle renferme de récriminations injustes et d'insinuations malveillantes, contre ces *deux très-jeunes gens*, qui n'ont eu que le tort de vouloir soutenir jusqu'au bout une question à la réussite de laquelle ils s'étaient dévoués dès l'origine.

Nous laissons aux personnes qui ont bien voulu nous faire l'honneur de parcourir notre livre, à juger si nous avons cherché à nous approprier *la part qui revient à M. Deville dans la question de l'aluminium.* Ce n'est pas seulement à la préface que l'on juge un livre, et c'est pourtant ce que donnerait à penser la Lettre de M. H. Deville.

Aucun de nos lecteurs, nous en sommes persuadés, ne croira de bonne foi que ce soit nous, et non M. Deville, qui ayons reçu mission directe de S. M. l'Empereur, lorsque tout le chapitre relatif aux expériences de Javel porte en tête des pages : *H. Sainte-Claire Deville,* et que son nom s'y trouve répété presque à chaque phrase.

Nous pourrions joindre ici les réponses peu encourageantes qui furent faites à des *lettres intimes,* dont nous ne nous serions guère attendus à voir M. Deville faire une arme contre nous. Nous n'avions pas prévu, lorsque nous les écrivions, que les situations étaient changées : nous nous adressions encore au savant, nous n'avons plus trouvé qu'un concurrent.

Quant à ce qui concerne notre brevet, nous n'avons rien à ajouter ni à retrancher à ce que nous avons dit. Un homme d'honneur peut-il avoir deux paroles ?

Si notre livre offre quelques lacunes relativement aux procédés actuels de la fabrication, elles ne concernent que la nouvelle usine de Nanterre dont on a eu grand soin de cacher jusqu'ici le *modus faciendi.* En faisant un secret de ses procédés, cette usine est d'ailleurs parfaitement dans son droit, quoiqu'il y ait lieu de s'étonner que la publicité n'ait pas commencé du côté d'où on eût dû l'attendre. Nous laissons à d'autres personnes le soin d'apprécier cette question.

S'il y a quelque chose de *triste* en tout ceci, c'est de voir le silence affecté, toutes les fois que l'on a eu à parler de l'aluminium, à l'égard de l'usine d'Amfreville, dont on s'avoue d'ailleurs le premier promoteur ; silence injuste (non pas pour nous, au sujet desquels cela a peu d'impor-

tance), mais pour des personnes qu'un but plus patriotique qu'intéressé a engagées à soutenir cet établissement. S'il est quelque chose de *triste*, ce sont les efforts si peu appréciés de ces deux jeunes gens qui ont trouvé bien des entraves du côté où ils eussent dû espérer le plus d'encouragements.

Nous ne voudrions pas abuser de votre patience, Messieurs, c'est pourquoi nous terminons ici cette Lettre déjà trop longue, en laissant à l'avenir le soin de juger les œuvres de chacun et la part qui leur revient.

Dans l'espoir que vous voudrez bien insérer cette réponse à la Lettre de M. Deville dans votre prochain numéro, nous vous prions, Messieurs, d'agréer la sincère assurance de nos sentiments les plus distingués.

Ch. TISSIER. Alex. TISSIER.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Sur une combinaison d'Aldéhyde avec l'acide acétique anhydre; par M. A. Geuther (1).

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile à 180 degrés dans un tube scellé un mélange de 1 équivalent d'alhéhyde avec 2 équivalents d'acide acétique anhydre, on réalise une combinaison de ces deux corps, combinaison isomérique avec le glycol diacétique de M. Wurtz. Pour l'isoler, on soumet à la distillation fractionnée le liquide brun qui reste dans le tube. Lorsque l'excès d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre ont passé à la distillation, la température s'élève rapidement

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVI, page 251 (nouvelle série, tome XXX, mai 1857).

de 140 à 160 degrés, et les dernières portions passent à 170 degrés. On lave à l'eau chaude tout ce qui a passé au-dessus de 140 degrés; on déshydrate sur le chlorure de calcium et on rectifie. On obtient ainsi un liquide bouillant à 168°,8, doué d'une odeur à la fois alliacée et empyreumatique et d'une faible réaction acide. Ce produit paraît se décomposer par des distillations répétées. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il brunit en formant de l'acétate et en répandant l'odeur que dégage l'aldéhyde elle-même lorsqu'elle se résinifie par l'action de la potasse. La baryte anhydre est sans action sur ce corps; mais lorsqu'on ajoute un peu d'eau, le mélange brunit comme avec la potasse caustique. Chauffée avec l'ammoniaque et le nitrate d'argent, la nouvelle substance donne un dépôt d'argent métallique. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{8} = C^{2}H^{4}, C^{2}O^{2}\left\{\begin{matrix} C^{4}H^{3}O^{3} \\ C^{4}H^{3}O^{3} \end{matrix}\right\}.$$

On peut exprimer la constitution du glycol acétique par la formule

$$C^{4}H^{2}, H^{2}O^{2}\left\{\begin{matrix} C^{4}H^{3}O^{3} \\ C^{4}H^{3}O^{3} \end{matrix}\right\} \text{ (1)}.$$

L'essence d'amandes amères paraît se combiner également à l'acide acétique anhydre, lorsqu'on chauffe le mélange de ces deux corps à 230 degrés. Le corps qui se forme dans cette circonstance est une huile insoluble dans l'eau chaude et identique sans doute avec l'acétate d'éther benzolique obtenue par M. Wicke par l'action du chlorobenzol sur l'acétate d'argent.

(1) Ces formules ont en effet l'avantage de rendre compte, sur le papier, de l'isomérie des deux composés dont il s'agit. Mais comme elles ne sont justifiées ou vérifiées par aucune réaction, il est impossible de leur attribuer une valeur réelle. Au reste, l'auteur s'est chargé lui-même de montrer combien il est facile de faire et de défaire de pareilles formules. (A. W.).

Sur les Chlorures de soufre; par M. Carius (1).

On sait qu'il existe deux chlorures de soufre, un sous-chlorure jaune renfermant d'après Buchholz 47,7 pour 100 de soufre et un chlorure rouge qui en contient 30 pour 100 d'après les analyses de H. Davy et de M. Dumas. Ce dernier chlorure possède, d'après M. Dumas, une densité de vapeur de 3,65; son point d'ébullition est situé à 64 degrés. MM. H. Rose et Marchand admettent qu'il est impossible de l'obtenir avec une composition constante, par la raison que le liquide absorbe plus ou moins de chlore suivant la température, et qu'il en perd par la distillation en donnant naissance à un produit moins riche en chlore.

M. Millon a décrit de son côté (2) un monochlorure de soufre cristallisé, qu'il prétend avoir obtenu par l'action longtemps prolongée du chlore sec sur du chlorure de soufre saturé de chlore. Dans un travail postérieur (3) il envisage ce corps comme un oxychlorure $Cl^2 S^2 O^3$. Il m'a semblé qu'il était intéressant de soumettre ces points un peu obscurs et un peu négligés de la science à une nouvelle vérification expérimentale.

J'ai fait passer à travers du chlorure de soufre saturé de chlore à une basse température un courant de chlore soigneusement desséché. Le vase, refroidi d'abord à la glace, a été entouré finalement d'un mélange réfrigérant. Il ne s'est point formé de cristaux. Ayant fait passer au contraire à travers le chlorure de soufre un courant de chlore humide, j'ai observé la formation des cristaux de Millon. Il résulte de ces expériences que le concours de l'eau est nécessaire pour leur production, ce qui indique qu'ils ne sont autre chose que la combinaison $Cl^2 S^2 O^3$. Au contact de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CVI, page 291 (nouvelle série, tome XXX, juin 1858).

(2) *Journal de Pharmacie*, tome VI, page 413.

(3) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXIX, page 237.

l'eau, ils se décomposent avec violence en formant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, et une petite quantité d'acide hyposulfureux.

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée le chlorure de soufre rouge saturé de chlore, il se dégage à 20 degrés un gaz jaune qui, agité avec de l'eau, donne une solution troublée par du soufre et renfermant de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et du chlore libre. A partir de 20 degrés, il ne se dégage plus de gaz, mais il passe un liquide brun en même temps que le thermomètre monte toujours. D'après Marchand, la température se maintiendrait constante à 78 degrés, et il passerait à cette température un liquide renfermant 37,73 pour 100 de soufre. Je n'ai pas pu observer cette constance du point d'ébullition; lorsque la distillation marche lentement, le thermomètre s'élève continuellement et les derniers produits passent de 138 à 139 degrés, en même temps que la couleur du liquide distillé devient de plus en plus claire et finit par passer à la teinte jaune du sous-chlorure.

On ne réussit pas davantage à distiller le chlorure rouge lorsqu'on y fait passer un courant d'air à une température sans cesse croissante, mais toujours inférieure à son point d'ébullition. Au bout de quelques heures, il se transforme, dans ces circonstances, en un liquide jaune doué de toutes les propriétés du sous-chlorure. Il semble résulter de ces expériences que le chlorure de soufre rouge n'est pas un composé bien défini, mais qu'il constitue ou une solution de chlore dans le sous-chlorure, ou un mélange de sous-chlorure et d'un chlorure plus élevé et décomposable en chlore et en sous-chlorure.

Dans la première hypothèse, 1 volume de sous-chlorure devrait dissoudre pour se transformer en un corps de la composition ClS 278,27 volumes de chlore. Sans doute ce coefficient d'absorption serait considérable, mais on en connaît de plus forts. L'autre hypothèse semble trouver une cer-

taine confirmation dans l'action du chlorure de soufre rouge sur les sels et sur les alcools. On sait que M. Heintz (1) a fait voir qu'il se forme de l'acide acétique anhydre par l'action du monochlorure de soufre sur l'acétate de soude. Ayant répété cette expérience, j'ai obtenu le même résultat. J'ai constaté aussi que, par l'action du chlorure de soufre rouge sur le benzoate de soude, il se forme, ainsi que M. Heintz l'a annoncé, du chlorure de benzoyle, du sous-chlorure de soufre, du sulfate de soude et du chlorure de sodium. Lorsqu'on fait réagir du sous-chlorure de soufre sur le benzoate, il se forme du chlorure de benzoyle, du chlorure de sodium, du sulfate de soude, et il se sépare du soufre. Le sulfate de soude est formé sans doute en vertu d'une réaction secondaire. L'acide benzoïque hydraté est également attaqué à une température élevée, par le sous-chlorure de soufre, il se forme du chlorure de benzoyle, et il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. Le chlorure de soufre rouge réagit plus énergiquement encore sur l'acide benzoïque et en formant les mêmes produits. Il est probable que l'acide sulfureux qui se dégage dans ces réactions se produit en vertu d'une décomposition secondaire due à la formation d'un oxychlorure de soufre déjà obtenu par M. H. Schiff et que ce chimiste a nommé *chlorure de thionyle* (2). Ce corps, qui renferme Cl SΘ (3), bout vers 80 degrés. En fractionnant soigneusement les produits volatils obtenus dans les réactions précédentes, et en analysant le liquide qui avait passé de 78 à 80 degrés, j'ai reconnu en effet que ce liquide renferme de l'oxygène et qu'on peut l'envisager comme un mélange de chlorure de soufre et de chlorure de thionyle. La formation du chlorure de thionyle dans ces réactions et dans celles

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LI, page 487.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 218.

(3) S..... 32; Θ..... 16.

que nous allons mentionner, paraît indiquer que le monochlorure de soufre se dédouble au moment où il réagit sur l'acide benzoïque en sous-chlorure et en chlorure SCl^4 correspondant à l'acide sulfureux,

$$3\,SCl^2 = SCl^4 + Cl^2S^2.$$

S'il en est ainsi, la réaction du monochlorure de soufre sur un benzoate s'accomplit, en ce qui concerne la production du chlorure de thionyle, de la manière suivante :

$$SCl^4 + \underbrace{O\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\ R\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoate.}} = \underbrace{Cl,\,C^7H^5O}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + \underbrace{Cl\,Me}_{\text{Chlorure métallique.}} + \underbrace{Cl^2\,SO}_{\text{Chlorure de thionyle.}}.$$

Il est à remarquer que cette réaction est en grande partie masquée par l'action ultérieure que peut exercer le chlorure de thionyle sur le benzoate.

Le chlorure de thionyle se forme aussi en même temps que l'acide chlorhydrique et le chlorure d'éthyle par l'action du chlorure de soufre rouge sur l'aloool.

L'équation suivante représente cette réaction

$$SCl^4 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{Cl\,C^2H^5}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{Cl^2SO}_{\text{Chlor. de thionyle.}} + HCl,$$

Ici encore le chlorure de thionyle, en réagissant sur un excès d'alcool, peut donner de l'acide sulfureux, du chlorure d'éthyle et de l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{Cl\,SO}_{\text{Chlorure de thionyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{Cl\,C^2H^5}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + SO^2 + HCl.$$

La formation du chlorure de thionyle dans toutes ces réactions vient à l'appui de cette idée que le monochlorure de soufre se comporte en réalité comme un mélange de sous-chlorure avec le chlorure SCl^4 correspondant à l'a-

cide sulfureux. Il est utile, d'ailleurs, de rappeler ici que les expériences de Berzélius ont démontré pour le sélénium l'existence d'un composé correspondant à l'acide sélénieux, et qui donnera probablement un oxyséléniure. Si ces composés dont il s'agit étaient tous isolés, ils formeraient les deux séries suivantes :

1 mol. = 2 vol. de vapeur.

$Cl^2\,S\,Cl^2$	$Cl^2\,Se\,Cl^2$
$Cl^2\,S\,\Theta$	$Cl^2\,Se\,\Theta$
$\Theta\,S\,\Theta$	$\Theta\,Se\,\Theta$

Quant au sous-chlorure de soufre, on peut l'envisager comme un composé analogue au chlorosulfure de phosphore de Sérullas. C'est le chlorure d'un radical analogue au thionyle $S\Theta$, mais dans lequel l'oxygène est remplacé par le soufre. Les formules suivantes établissent les relations des chlorures de soufre entre eux et avec les composés correspondants du phosphore :

Perchlorure de phosphore.......	Cl^3PCl^2,
Chloroxyde de phosphore.......	$Cl^3P\Theta$,
Chlorosulfure de phosphore.....	Cl^3PS,
Chlorure de soufre correspondant à l'acide sulfureux...........	Cl^2SCl^2,
Chlorure de thionyle...........	$Cl^2S\Theta$,
Sous-chlorure de soufre (chlorosulfure de soufre)..............	Cl^2SS.

On peut transformer le chloroxyde de phosphore en chlorosulfure en chauffant dans un tube à 150 degrés le premier de ces corps avec du pentasulfure de phosphore, il se forme de l'acide phosphorique et du chlorosulfure. De même, j'ai réussi à transformer le chlorure de thionyle en sous-chlorure de soufre en chauffant le chlorure de thionyle avec le pentasulfure de phosphore. Il se forme du sous-chlorure de soufre et de l'acide phosphorique

$$P^2S^5 = 5(Cl^2S\Theta) = P^2\Theta^5 + 5(Cl^2SS).$$

La parfaite concordance de ces réactions révèle une analogie marquée entre les chlorures de phosphore et les chlorures de soufre, et fournit un argument en faveur de l'hypothèse énoncée sur la constitution du sous-chlorure de soufre : ce corps est le chlorosulfure de soufre, l'analogue du chlorosulfure de phosphore.

Le chlorure de thionyle employé dans ces expériences a été préparé par l'action du chloroxyde de phosphore sur le sulfite de chaux. Le mélange des deux substances, employées dans le rapport des équivalents, a été chauffé à 150 degrés dans des tubes hermétiquement fermés. Le chlorure de thionyle ainsi obtenu bouillait vers 80 degrés.

Le sous-chlorure de soufre réagit sur l'alcool, en formant des gaz chlorhydrique et sulfureux, du chlorure d'éthyle, du sulfite d'éthyle et du mercaptan. En employant un excès de chlorure de soufre, on peut constater la formation du chlorure de thionyle. L'équation suivante en rend compte :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \underbrace{Cl^2 S S}_{\text{Sous-chlorure.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} S}_{\text{Mercaptan.}} + \underbrace{Cl^2 S O}_{\text{Chlorure de thionyle.}}$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur l'Influence du magnétisme sur les décharges électriques; par M. A. de la Rive (1).

La publication des expériences de M. Plüker a conduit M. de la Rive a faire connaître de nouveaux détails sur une expérience faite par lui, il y a quelques années, et mention-

(1) *Bibliothèque universelle,* cahier de mai 1858.

née dans son *Traité de l'électricité,* tome II, page 248, et tome III, page 289. Nous nous empressons de les reproduire.

« L'appareil dont je me sers, dit M. de la Rive, est un ballon semblable à ceux désignés sous le nom d'*œuf électrique;* il est muni de deux tubulures opposées, dont l'une porte un robinet au moyen duquel on peut faire le vide dans le ballon, et dont l'autre sert à y introduire une tige de fer doux. Cette tige, de deux centimètres de diamètre environ, est recouverte dans toute son étendue, sauf à ses deux extrémités, d'une couche isolante très-épaisse formée de deux couches concentriques de cire séparées par un tube de verre. Un anneau de cuivre entoure la tige de fer pardessus la couche isolante, dans la portion la plus rapprochée de la tubulure, mais dans l'intérieur du ballon. Cet anneau peut être mis en communication avec une source électrique extérieure au moyen d'un fil métallique qui traverse la tubulure; on fait également communiquer ou avec le sol, ou avec la même source, l'extrémité extérieure de la tige de fer doux, qui est, comme je l'ai dit, bien isolée de l'anneau. Il s'établit ainsi, quand l'air est suffisamment raréfié dans le ballon et que la source électrique est suffisamment puissante, une gerbe lumineuse qui va de l'extrémité intérieure de la tige de fer à l'anneau métallique situé à sa base; cette gerbe a plus ou moins l'apparence d'un cylindre lumineux qui enveloppe la tige, mais en laissant distinguer les génératrices sous forme de jets plus brillants les uns que les autres. Maintenant, si on aimante le fer doux en plaçant son extrémité extérieure sur le pôle d'un fort électro-aimant sans rien changer aux autres dispositions de l'expérience, on voit immédiatement la lumière électrique prendre une disposition toute nouvelle, et éprouver en particulier un mouvement de rotation très-rapide autour du fer doux aimanté. Telle est, en résumé, l'expérience telle que je l'avais décrite; j'ajoute maintenant quelques détails.

» La première fois que j'avais fait cette expérience en 1849, je m'étais servi pour source électrique d'une machine hydro-électrique d'Armstrong, qui me donnait des étincelles de près d'un pied de longueur. Plus tard je fis usage d'une machine électrique ordinaire; seulement le phénomène était moins prononcé, ce qui tient à la moins grande puissance de la source et surtout à la moindre continuité des décharges. Mais de tous les moyens de produire l'électricité, celui qui donne dans ce cas le résultat le plus favorable, c'est sans contredit l'appareil d'induction de Ruhmkorff. On fait communiquer l'une des extrémités du fil induit avec la tige de fer doux, et l'autre avec l'anneau intérieur de cuivre qui l'entoure à sa base, au moyen du fil de métal soudé à cet anneau.

» Avant de décrire l'apparence remarquable que présente le phénomène en employant l'appareil de Ruhmkorff, je dois observer qu'il est nécessaire que le ballon, vide d'air, renferme une certaine quantité de vapeur, d'eau, d'alcool, d'éther, de sulfure de carbone ou d'essence de térébenthine; cette quantité de vapeur doit avoir une tension équivalente à 4 ou 5 millimètres de mercure. Il arrive quelquefois que la vapeur d'eau qui reste naturellement dans le ballon quand on y fait le vide à 3 ou 4 millimètres près, est suffisante pour la production du phénomène; néanmoins il est préférable d'y introduire directement cette vapeur, et mieux encore, comme je l'ai dit, une vapeur provenant d'un liquide plus volatil. Il suffit pour cela, après avoir fait une première fois le vide dans le ballon, d'y faire rentrer l'air en l'ouvrant au-dessus d'un flacon renfermant le liquide dont on veut introduire la vapeur, qu'on chauffe un peu s'il n'est pas suffisamment volatil; puis on fait de nouveau le vide dans le ballon, à 4 ou 5 millimètres près.

» Voici maintenant comment se passe le phénomène en faisant usage pour la production de l'électricité des décharges induites de l'appareil Ruhmkorff. Si l'on fait communiquer

l'électrode positive avec la tige de fer doux et la négative avec l'anneau métallique qui est à la base de cette tige, on voit avant l'aimantation un ou plusieurs jets lumineux distincts partir du sommet de la tige, et former entre ce sommet et l'anneau des lignes courbes semblables à celles de l'expérience de l'œuf électrique; en même temps la partie supérieure de la tige est couverte de points brillants agités comme les particules d'un liquide en ébullition. Aussitôt qu'on aimante la tige de fer en la plaçant par sa base sur le pôle d'un fort électro-aimant, les jets lumineux prennent un mouvement rapide de rotation dans un sens ou dans un autre, suivant que le pôle de l'électro-aimant est un pôle nord ou un pôle sud. En même temps, ce qu'il y a de remarquable, c'est que tous les points brillants qui étaient sur le sommet de la tige de fer disparaissent et sont chassés vers les bords où ils forment un anneau lumineux qui tourne comme les jets et dans le même sens qu'eux. Quand on renverse la direction des décharges induites en changeant de place les électrodes, le sens de la rotation est également renversé; mais le phénomène est moins marqué et moins brillant à cause de la partie obscure de la décharge qui se trouve dans ce cas être au sommet de la tige de fer, puisque c'est par ce sommet qu'arrive l'électricité négative.

» Il me reste encore à signaler quelques détails du phénomène qui m'ont frappé. D'abord on remarque que le jet lumineux, ou les jets lumineux s'il y en a plusieurs, au moment où, par l'effet de la désaimantation, ils cessent de tourner, continuent à partir du point même du fer doux d'où ils partaient au moment où la rotation a été arrêtée, et cela quel que soit ce point, tandis qu'avant l'aimantation ils partaient toujours du même point du fer doux. Une autre remarque assez importante, c'est que, à mesure que la rotation dure, les jets s'épanouissent et finissent par former autour du cylindre de fer doux une nappe cylindrique lu-

mineuse, presque continue, qui tourne avec un grande rapidité.

» L'apparence du phénomène en général, et la vitesse de rotation en particulier, varient avec la nature des vapeurs qu'on a introduites dans le ballon ; mais ce point mérite une étude particulière dont je m'occupe et qui n'est pas encore achevée.

» Je ne reviendrai pas sur l'analogie que présentent les phénomènes électro-magnétiques lumineux que je viens de décrire avec l'aurore boréale ; je me bornerai seulement à cette occasion à mentionner l'observation d'un physicien anglais, M. Robinson, qui vient de découvrir une nouvelle ressemblance entre la nature de la lumière de l'aurore boréale et celle de la lumière électrique, savoir que la première a, comme la seconde, la propriété de rendre fluorescentes les substances qui, telles que le sulfate de quinine, en sont susceptibles, propriété qui provient de la présence chez les deux lumières également, des rayons les plus réfrangibles. »

Nous croyons juste de rappeler qu'il y a longtemps que M. Walker a fait avec l'arc voltaïque d'une pile de Daniell de 160 éléments une expérience toute semblable à celle que M. de la Rive vient d'exécuter avec la décharge de l'appareil de Ruhmkorff (1). Toutefois il y a une telle différence entre les conditions où se produit la décharge électrique dans l'air raréfié et celles de l'arc voltaïque ordinaire, que l'expérience de M. de la Rive n'en conserve pas moins un caractère incontestable de nouveauté.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LIV, page 514 (année 1841).

Expériences sur l'Action des aimants sur les décharges électriques dans l'air raréfié; par M. Plücker (1).

Le phénomène bien connu de la stratification de la lumière électrique se présente avec un éclat et une beauté extraordinaires, lorsqu'au vide produit par la machine pneumatique on substitue le vide beaucoup plus parfait de la chambre barométrique. M. Geissler, constructeur d'intruments de physique à Bonn, particulièrement connu par son habileté à travailler le verre, a profité de cette remarque pour construire des appareils très-propres à l'étude de la lumière électrique, qui depuis environ deux années se sont répandus en Allemagne et en Hollande, et que l'on commence à connaître à Paris. Ce sont des tubes fermés en verre ou en cristal, dans lesquels pénètrent deux fils de platine, et qui, étant placés au moment de la fermeture dans les conditions de la chambre d'un baromètre, sont parfaitement vides d'air, mais qui contiennent une petite quantité d'une vapeur ou d'un gaz propre à manifester la stratification de la lumière électrique. Il suffit de faire communiquer les deux fils de platine avec les extrémités du fil induit de l'appareil de Ruhmkorff pour obtenir le phénomène dont il s'agit (2). On aperçoit dans toute la longueur du tube une série de nappes lumineuses, séparées les unes des autres par des intervalles obscurs, souvent convexes du côté du pôle négatif; un intervalle obscur assez large sépare le pôle négatif de la première couche lumineuse, mais

(1) *Poggendorff's Annalen,* tome CIII, page 88. (Février 1858.)

(2) Les tubes de Geissler ont été mentionnés pour la première fois, à ma connaissance, par M. Van der Willigen, dans sa Note sur la lumière électrique stratifiée dont j'ai inséré un extrait dans le tome L de ces *Annales;* dans cet extrait j'ai omis de mentionner le nom de M. Geissler. C'est, je crois, M. Ruhmkorff qui a fait connaître ces tubes à Paris, et depuis quelque temps la plupart des physiciens qui sont en relations avec cet habile constructeur ont pu voir chez lui quelques-unes des expériences qui font l'objet du présent Mémoire de M. Plücker. (V.)

immédiatement en contact avec le pôle négatif lui-même on voit une atmosphère lumineuse divisée en couches extrêmement fines. La couleur et l'éclat de la lumière dépendent de la nature de la matière gazeuse répandue dans l'intérieur des tubes; cette nature est souvent assez difficile à déterminer, à cause des effets chimiques qui peuvent résulter du passage prolongé de la décharge électrique. L'aspect des phénomènes est dans bien des cas rendu plus remarquable encore par la fluorescence du verre que la lumière électrique est, comme on sait, particulièrement apte à développer (1).

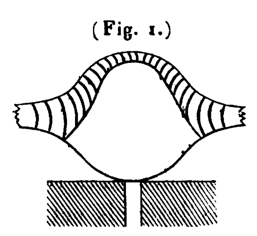
Ce sont ces décharges électriques que M. Plücker a soumises à l'action du magnétisme, comme Davy l'avait fait autrefois pour l'arc voltaïque ordinaire. Sur les branches d'un puissant électro-aimant en fer à cheval (2), il a placé deux armatures en fer doux, arrondies sur leurs faces en regard et maintenues à une distance constante d'environ 4 millimètres, par un plaque de cuivre interposée; il a ensuite posé sur ces armatures les tubes de Geissler, tantôt dans la position axiale (parallèle à la ligne des pôles), tantôt dans la position équatoriale. La première expérience a été faite avec un tube ovoïde de 27 centimètres de longueur, contenant un peu de vapeur de phosphore, posé sur les armatures de façon que sa plus grande dimension, qui était aussi la direction de la décharge, fût perpendiculaire à la ligne des pôles. Suivant le sens de la décharge et le sens de l'aimantation, M. Plücker a vu la décharge attirée

(1) Il est difficile de donner une idée de la beauté de ces apparences lumineuses à ceux qui ne les ont pas vues. On en trouve des figures coloriées assez exactes dans la brochure de M. Théodore Meyer publiée à Berlin au commencement de 1858 et intitulée : *Beobachtungen über die Schichtung des elektrischen Lichtes*. (V.)

(2) C'était l'électro-aimant employé par M. Plücker dans toutes ses recherches sur le magnétisme et le diamagnétisme; on en trouvera la description dans ces *Annales*, 3e série, tome XXXIV, page 342.

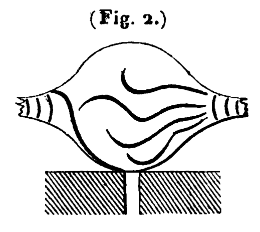
ou repoussée par l'électro-aimant, absolument comme l'eût été un fil métallique traversé par un courant dirigé comme la décharge. Dans le cas de l'attraction, la moitié de la décharge voisine du pôle positif s'est comme concentrée en une pointe lumineuse nettement terminée, tandis que l'autre moitié a pris la forme de filets ondulés entièrement distincts en apparence de la pointe positive, *fig.* 1. Dans

(Fig. 1.)



le cas de la répulsion, la décharge a présenté l'apparence plus simple, représentée *fig.* 2. Un tube contenant, au lieu

(Fig. 2.)

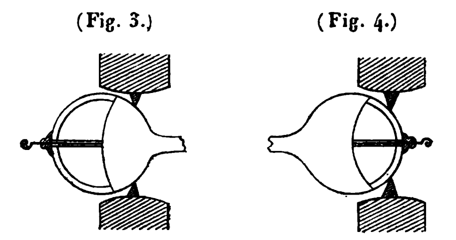


de phosphore, des traces d'hydrogène, a donné des résultats semblables : seulement la lumière a été rouge dans le cas du phosphore, violette dans le cas de l'hydrogène. Les expériences réussissent également bien avec les tubes des formes les plus variées. Lorsque ces tubes sont placés parallèlement à la ligne des pôles, la décharge se brise en deux moitiés qui obéissent chacune à l'action prédominante du pôle le plus voisin, et se portent par conséquent sur les deux côtés opposés du tube, exactement comme le feraient deux conducteurs métalliques indépendants l'un de l'autre. Il arrive quelquefois que l'action de l'aimant fait apparaî-

tre la stratification dans des tubes où la lumière électrique se présentait sous une apparence continue. D'autres fois la concentration de la décharge qui résulte de l'action du magnétisme est accompagnée d'un changement de couleur.

Les phénomènes précédents ne présentent rien qui ne pût être prévu à priori, sauf la division de la décharge en deux moitiés distinctes, dans le cas où la décharge perpendiculaire à la ligne des pôles est attirée par l'électro-aimant. Il n'en est pas de même de ceux que M. Plücker a observés lorsqu'il a étudié spécialement l'atmosphère lumineuse qui environne le pôle négatif et qui est séparée, par un large espace obscur, du reste de la décharge. Il a employé pour ces nouvelles expériences des tubes renflés autour de l'électrode négative et dans lesquels cette électrode pénétrait assez profondément. Le renflement étant placé entre deux armatures coniques, comme on le voit *fig.* 3 et 4, de façon

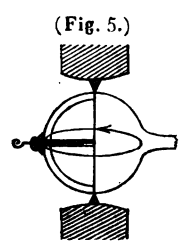
(Fig. 3.) (Fig. 4.)



que la direction de la décharge fût perpendiculaire à la direction des forces magnétiques, la lumière violette qui remplissait tout le renflement s'est concentrée, sous l'influence de l'électro-aimant, en une couche mince et plane, parallèle à la ligne des pôles et terminée par une sorte d'arc de cercle passant par l'extrémité de l'électrode négative. Lorsque la position des armatures était telle, que la ligne des pôles fût un diamètre de la boule de verre passant par l'extrémité de la ligne des pôles, cet arc limite a pris la forme d'une ligne droite, comme on le voit *fig.* 5. Enfin pendant le mouvement de concentration de la matière lumi-

neuse, on y a observé un mouvement de rotation autour de la ligne des pôles, dans le sens des courants qui, d'après la théorie d'Ampère, existeraient dans ces pôles mêmes. Le mouvement s'est arrêté au bout de quelque temps, mais il a reparu en sens contraire lorsqu'on a désaimanté l'électro-aimant et que la lumière s'est de nouveau répandue dans tout le renflement autour de l'électrode négative.

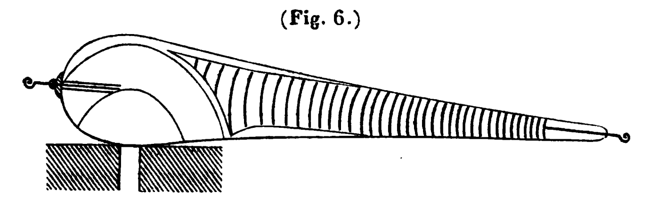
(Fig. 5.)



De ces expériences et de quelques autres semblables, M. Plücker croit pouvoir conclure que *la lumière diffuse qui entoure l'électrode négative se concentre, sous l'influence du magnétisme, en lignes lumineuses dirigées suivant les courbes magnétiques.*

La même loi s'observe lorsque le tube est placé de telle façon que la ligne des pôles soit parallèle à la direction de la décharge. La lumière diffuse qui environne l'électrode négative se concentre toujours en une nappe mince qu'on peut regarder comme un système de courbes magnétiques. Seulement la forme de cette nappe est tout autre que dans les expériences précédentes. On en peut juger par le cas particulier représenté *fig.* 6. Enfin si l'électrode négative

(Fig. 6.)



est enveloppée d'une matière isolante jusqu'à son extré-

mité, la nappe lumineuse est remplacée par une ligne lumineuse toute semblable à une courbe magnétique passant par l'extrémité de l'électrode. Les nappes lumineuses qui s'observent lorsque l'électrode n'est pas isolée ne sont donc autre chose que les systèmes de lignes lumineuses parallèles aux courbes magnétiques passant par les divers points de l'électrode négative. M. Plücker exprime ce résultat d'une manière frappante en disant que *la lumière qui environne l'électrode négative est magnétique*. Ces propriétés n'ont aucun rapport avec celles des décharges électriques lumineuses, qui se comportent exactement comme le feraient des conducteurs solides traversés par des courants de même direction que ces décharges.

L'électricité des machines peut servir à répéter toutes ces expériences (1).

Dans une dernière Note sur le même sujet (2), M. Plücker a consigné les observations suivantes.

La lumière magnétique qui environne l'électrode négative ne présente aucune trace de polarisation ni pendant l'action de l'électro-aimant, ni lorsque cette action a cessé.

La simple approche d'un corps conducteur, par exemple de la main, exerce sur la décharge électrique lumineuse une influence qui dépend de la nature du gaz qui transmet cette décharge. Le gaz fluosilicique est celui qui donne les résultats les plus remarquables. Suivant l'arrangement des tubes et la direction de la décharge par rapport à ces tubes, l'effet observé peut être une attraction ou une répulsion apparente.

Les décharges lumineuses produites dans les tubes de

---

(1) M. Plücker parle partout dans sa Note d'une lumière verte qui se manifestait aux points où le verre était en contact avec la lumière violette et qui était probablement un effet de fluorescence.

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV, page 113. (Juin 1858.)

Geissler, observées à travers un prisme, donnent des spectres, qui, comme tous les spectres dus à la lumière électrique, sont formés de bandes lumineuses nettement limitées et séparées par de grands intervalles obscurs. L'aspect de ces spectres dépend de la nature du gaz qui existe dans les tubes. Il peut changer avec le temps par suite des modifications chimiques qu'amène dans ces gaz le passage de la décharge. Tel est particulièrement le cas des tubes qui contiennent de l'oxygène, et il est probable que sous l'influence de décharges répétées ce gaz ne tarde pas à se convertir en ozone.

Note sur les propriétés électroscopiques des tubes de Geissler; par M. Riess (1).

M. Riess a confirmé, par des expériences variées, l'influence que l'approche d'un corps conducteur exerce sur la décharge électrique produite dans le vide des tubes de Geissler. Cette influence est particulièrement sensible lorsqu'on touche un de ces tubes avec une feuille d'étain qu'on tient à la main; on entend alors un bruit particulier qui rappelle celui que fait entendre l'eau avant d'entrer en ébullition et qui est dû à une infinité de petites étincelles produites entre le verre et la feuille d'étain. Si le tube présente quelque part un renflement, et si c'est ce renflement qu'on touche avec la feuille d'étain, les étincelles dont il s'agit deviennent visibles, même sans qu'il soit besoin de faire l'expérience dans une chambre obscure. La décharge électrise donc par influence la surface extérieure du verre d'une manière sensible, et il est clair que l'électricité ainsi développée est de même nature que l'électricité libre de la décharge, l'électricité de nature contraire devant se trouver à la face interne du tube de verre. Il suit de là qu'on peut, en touchant l'extérieur du tube avec un plan d'épreuve,

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV, page 321. (Juillet 1858.)

étudier l'état électrique de la décharge dans toute son étendue. Si les deux extrémités du tube sont également bien isolées et si le tube est parfaitement symétrique par rapport à son milieu, la moitié voisine de l'électrode positive est positive et l'autre moitié négative. Si le tube est d'une forme dissymétrique, la ligne de séparation des deux électricités n'est pas au milieu. Enfin, il est digne de remarque que l'espace sombre qui sépare l'électrode négative de la décharge lumineuse ne donne lieu qu'à des phénomènes d'influence extrêmement faibles.

Note sur un appareil d'induction; par M. Gassiot (1).

M. Gassiot a fait récemment construire par M. Ritchie de Boston (États-Unis) un appareil d'induction d'une puissance extraordinaire dont il s'est servi pour faire quelques expériences intéressantes sur l'étincelle électrique. L'hélice inductrice est formée d'environ 45 mètres de gros fil et l'hélice induite de 22650 mètres de fil fin, divisés en trois hélices partielles. La longueur des deux hélices est d'à peu près 70 centimètres. Les fils sont recouverts de soie et les deux hélices sont séparées l'une de l'autre par des tubes de verre et de gutta-percha. Trois condensateurs à lame isolante de papier verni sont joints à l'appareil; leurs surfaces sont respectivement d'environ 5, 10 et 15 mètres carrés. Le courant inducteur est interrompu au moyen d'une roue à rochet que l'on fait mouvoir à la main; les surfaces de contact sont en platine.

Si l'on fait tourner très-lentement la roue à rochet, le faisceau des fils de fer doux qui est placé dans l'axe commun des deux hélices, a le temps d'atteindre son maximum d'aimantation, et à l'instant de l'interruption la décharge se

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XV, page 466. (Juin 1858.)

produit avec toute l'intensité dont elle est susceptible. On obtient ainsi des étincelles dont la longueur peut aller jusqu'à 32 centimètres, et qui sont remarquables tant par leur densité que par une sorte de bourrelet lumineux qui les entoure : si l'on augmente la vitesse de rotation, la décharge devient d'abord de plus en plus blanche et semblable à l'étincelle d'une machine électrique ordinaire, mais si l'on augmente encore la vitesse, le fer doux n'ayant plus le temps de s'aimanter, toute décharge lumineuse disparaît dans l'air. Le miroir tournant de Wheatstone montre nettement la durée sensible de la décharge.

Si l'on introduit dans le circuit une bouteille de Leyde disposée comme dans l'expérience bien connue de M. Grove (1), l'étincelle devient plus courte, mais plus dense et plus brillante. Examinée à l'aide du miroir tournant de M. Wheatstone, elle se résout en deux étincelles parfaitement distinctes. Ces étincelles correspondent-elles à deux décharges de directions opposées résultant des charges contraires que dans l'expérience de M. Grove le courant induit direct et le courant inverse communiqueraient successivement à la bouteille de Leyde? C'est ce qu'on ne saurait décider d'après la très-courte description que M. Gassiot donne de ses expériences; et tant que cette question n'est pas résolue, on voit qu'il n'est pas certain que la disposition adoptée par M. Grove soit propre, sans des précautions particulières, à fournir une série de décharges électriques très-rapprochées de *direction constante*.

Mémoire sur la série thermo-électrique ; par M. Matthiessen (2).

M. Matthiessen a exécuté, dans le laboratoire de M. Kirchhoff, la mesure des forces thermo-électriques développées au contact d'un certain nombre de métaux chimique-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 412. (Mars 1858.)
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 379.



ment purs. Son procédé consistait à introduire, dans le circuit d'un même galvanomètre, les couples à étudier et un certain nombre de couples cuivre et argent, et à mesurer, à l'aide d'un galvanomètre de Weber, les intensités des courants produits lorsque les couples cuivre et argent agissaient successivement dans le même sens que le couple étudié et dans le sens contraire. Les températures des soudures étant toujours comprises entre 0 et 50 degrés, on pouvait admettre la proportionnalité des forces thermo-électriques aux différences de température et réduire les forces observées à une différence de température constante. Dans quelques expériences les couples de comparaison ont été des couples cuivre et argentan ou argent et argentan, comparés eux-mêmes au couple fondamental cuivre et argent.

Le tableau suivant contient les résultats de mesures de M. Matthiessen. On y a inscrit les forces thermo-électriques développées par les divers métaux accouplés avec l'argent chimiquement pur, la différence de température étant supposée de 1 degré, soit que ces forces thermo-électriques aient été mesurées directement, soit qu'elles aient été déduites de mesures indirectes par la loi de M. Becquerel. La force thermo-électrique prise pour unité est celle du couple de comparaison argent et cuivre; le signe + indique que le métal considéré est positif par rapport à l'argent et le signe — qu'il est négatif.

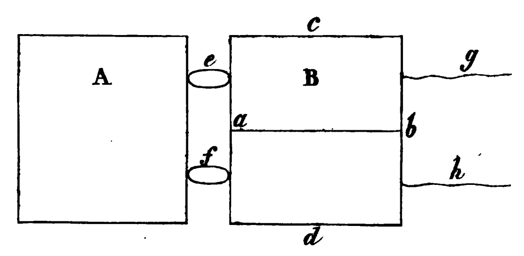
Bismuth du commerce	+	35,81
Bismuth pur, tiré à la filière	+	32,91
Alliage de 32 parties de bismuth et de 1 partie d'antimoine	+	29,06
Bismuth pur, coulé	+	24,96
Bismuth cristallisé, direction de l'axe	+	24,59
Bismuth cristallisé, direction perpendiculaire à l'axe	+	17,17
Cobalt n° 1	+	8,98



Potassium coulé dans des tubes............	+	5,49
Argentan du commerce, écroui............	+	5,24
Nickel du commerce, contenant du fer, mais pas de cobalt...................	+	5,02
Cobalt n° 2...........................	+	3,75
Palladium, écroui......................	+	3,56
Sodium, coulé dans des tubes..............	+	3,09
Mercure...............................	+	2,52
Aluminium, de Rousseau frères, contenant 2,34 de silicium et 5,89 pour 100 de fer.....	+	1,28
Magnésium............................	+	1,17
Plomb pur............................	+	1,08
Étain pur.............................	+	1,00
Cuivre n° 1, recuit, presque pur...........	+	1,00
Cuivre n° 2...........................	+	0,92
Platine du commerce.....................	+	0,72
Or pur, écroui.........................	+	0,61
Iridium...............................	+	0,16
Antimoine pur, écroui...................	+	0,04
Argent pur, écroui......................	+	0,00
Charbon des cornues à gaz	—	0,06
Zinc pur..............................	—	0,21
Cuivre chimiquement pur, préparé par voie galvanique............................	—	0,24
Cadmium pur..........................	—	0,90
Antimoine du commerce, écroui...........	—	1,90
Strontium.............................	—	2,03
Lithium..............................	—	3,77
Arsenic..............................	—	3,83
Calcium..............................	—	4,26
Fer (corde de piano)....................	—	5,22
Antimoine, direction de l'axe..............	—	6,96
Antimoine, direction perpendiculaire à l'axe .	—	9,43
Phosphore rouge.......................	—	9,60
Antimoine pur, coulé....................	—	9,87
Alliage de 12 parties de bismuth et 1 partie d'étain..............................	—	13,67

Alliage de 2 parties d'antimoine et de 1 partie de zinc	—	22,70
Tellure	—	179,80
Sélénium	—	290,00

Quelques-uns des métaux contenus dans cette liste, et particulièrement le bismuth ou l'antimoine cristallisé, ne peuvent être employés sous forme de fils ni sous forme de baguettes cylindriques coulées dans des tubes de verre. M. Matthiessen les a éprouvés de la manière suivante. Un vase quadrangulaire de cuivre A a été rempli d'huile chaude, un autre vase B, de même forme et de même substance, mais formé de deux moitiés *acb* et *adb* isolées l'une de l'autre par une lame de caoutchouc, a été remplie d'huile froide. Entre les deux vases on a placé des fragments *e* et *f* des métaux étudiés, de manière qu'ils fussent en contac intime avec ces vases, et aux deux moitiés du vase B on a soudé des fils de cuivre *g* et *h* qui ont servi à introduire le système dans un circuit contenant un galvanomètre et des couples de comparaison. On a ainsi observé les mêmes effets que si les deux métaux *e* et *f* eussent été en contact immédiat l'un avec l'autre.



Les résultats donnés par le tellure et le sélénium sont dignes de remarque. Un couple bismuth et tellure ou surtout bismuth et sélénium serait plusieurs fois plus puissant qu'un couple bismuth et antimoine. Malheureusement de pareils couples ne sauraient être d'aucun usage à cause de la faible conductibilité du tellure et du sélénium.

Sur la Conductibilité électrique des métaux; par M. Matthiessen (1).

M. Matthiessen a profité de la nombreuse série de métaux purs qui avait été mise à sa disposition pour ses recherches thermo-électriques, afin d'en déterminer la conductibilité. Nous transcrivons ici les résultats de ses expériences. La conductibilité de l'argent à la température de la glace fondante est supposée égale à 100.

Noms des métaux.	Température.	Conductibilité.
Argent	0,0°	100,00
Cuivre du commerce, n° 3	18,8	77,43
Cuivre du commerce, n° 2	22,6	72,06
Or	21,8	55,19
Sodium	21,7	37,43
Aluminium	19,6	33,76
Cuivre du commerce, n° 1 (contenant probablement un peu d'oxyde de cuivre)	24,2	30,63
Zinc	17,6	27,39
Magnésium	17,0	25,47
Calcium	16,8	22,14
Cadmium	18,8	22,10
Potassium	20,0	19,00
Fer	20,4	14,44
Palladium	17,2	12,64
Étain	21,0	11,45
Platine	20,7	10,53
Plomb	17,3	7,77
Argentan	18,7	7,67
Strontium	20,0	6,71
Antimoine	18,7	4,29
Mercure	22,8	1,63
Bismuth	13,8	1,19

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 428. (Mars 1858.)

Noms des métaux.	Température.	Conductibilité.
Alliage de 32 part. de bismuth et 1 d'antimoine..........	24,0	0,88
Alliage de 12 part. de bismuth et 1 partie d'étain.........	22,0	0,519
Alliage de 2 part. d'antimoine et 1 partie de zinc........	25,0	0,413
Graphite, n° 1..............	22,0	0,0693
Graphite, n° 2..............	22,0	0,0436
Charbon des cornues à gaz....	25,0	0,0386
Graphite, n° 3..............	22,0	0,00395
Charbon des piles de Bunsen..	26,2	0,00289
Tellure.....................	19,6	0,00077
Phosphore rouge...........	20,0	0,00000123

M. Matthiessen a enfin déterminé la conductibilité de quelques alliages formés en proportions atomiques de plomb, d'étain, de zinc et de cadmium, et l'a constamment trouvée égale à la conductibilité moyenne des métaux alliés, ainsi que l'indique le tableau suivant :

FORMULE DE L'ALLIAGE.	TEMPÉRATURE.	CONDUCTIBILITÉ.	
		Observée.	Calculée.
$Sn\,Pb$..................	21°,4	9,20	9,09
$Sn^4\,Pb$..................	22,0	10,55	10,31
$Sn\,Pb^4$..................	22,6	8,26	8,22
$Zn\,Sn$..................	22,0	17,43	17,13
$Zn\,Cd$..................	20,8	23,78	24,04

Les alliages de bismuth et d'antimoine ne satisfont pas à cette loi.

RECHERCHES

Sur la répartition des éléments inorganiques dans les principales familles du règne végétal ;

PAR MM. MALAGUTI ET DUROCHER.

Depuis que Théodore de Saussure a attiré l'attention des savants sur l'importance des principes minéraux contenus dans les plantes, les analyses des cendres de végétaux sont devenues tellement nombreuses, que la rédaction de leur inventaire serait déjà un travail de longue haleine. M. Knop a entrepris, il y a plus de dix ans, une pareille tâche (*Journal für praktische chemie*, t. XXXVIII, p. 14). Si on voulait aujourd'hui la compléter, on verrait que les analyses publiées dans cette dernière période ne sont pas moins nombreuses que celles des quarante années précédentes.

Cependant, si l'on cherche les lois qui doivent découler de tant de travaux, on est étonné de n'en trouver que de douteuses ; mais la surprise cesse bientôt, quand on considère que chaque expérimentateur s'étant proposé un but spécial n'a tenu compte que des circonstances qui devaient l'aider à y parvenir. En outre, la majeure partie des cendres que l'on a examinées provenant de plantes soumises à la culture, les résultats des analyses se prêtent difficilement à une discussion générale.

C'est ainsi que Théodore de Saussure a entrepris son grand travail sur les cendres des plantes dans le seul but de découvrir *pourquoi les végétaux de même poids varient, suivant leur espèce, dans la quantité de cendres qu'ils peuvent produire*. Sur les soixante-treize analyses exécutées par ce savant, trente-cinq se rapportent à des arbres, dix à des plantes sauvages et vingt-neuf à des plantes cultivées (*Recherches sur la végétation*, p. 272).

M. Berthier a doté la science, à deux reprises différentes, de cent cinquante-trois analyses de cendres, dont quarante-neuf se rapportent à des arbres, le reste à des plantes cultivées. La première série a été entreprise pour compléter le quatrième chapitre du traité des essais par la voie sèche; la seconde série a été exécutée dans l'intérêt de la physiologie et de l'agriculture (*Mémoires de la Société impériale et centrale d'Agriculture*, année 1854).

M. Boussingault (*Économie rurale*) et M. Daubeny (*Athenæum*, n° 962; *Actes de la Société chimique de Londres* pour 1852) ont fait à leur tour de nombreuses analyses, mais constamment sur des cendres provenant de plantes cultivées, et pour en tirer des conséquences purement agricoles.

Si de ces travaux exécutés sur une large échelle nous passons à d'autres moins importants, nous trouvons que presque tous ont eu pour objet des plantes cultivées, ou bien des plantes sauvages dont le développement n'avait pas eu lieu sur des sols incultes. C'est seulement par exception qu'on en trouve dont on pourrait tirer parti dans une discussion concernant la végétation naturelle; mais ils n'ont rapport qu'à un très-petit nombre d'espèces isolées. Aussi nous ne chercherons pas à discuter, nous ne citerons même pas tous ces travaux, quel que puisse être leur mérite; car le nombre en est fort grand, et nous n'espérerions pas retirer de cet examen des avantages importants pour le but que nous nous sommes proposé.

Ainsi, les nombreuses analyses dont la science est en possession n'embrassant pas les grandes divisions botaniques, les conséquences qu'on a pu en déduire offrent de l'intérêt sous divers rapports, mais elles ne font point connaître la distribution respective des principes minéraux dans les groupes naturels du règne végétal, et par suite elles n'offrent point les caractères de généralité qui, au point de vue de la philosophie naturelle, peuvent donner un haut inté-

rêt à ce genre de recherches. Toutefois, plusieurs des résultats acquis ont une importance incontestable; ainsi il est démontré que le dépôt des substances minérales dans le tissu des plantes n'est point un phénomène dépendant exclusivement des lois de la nature inorganique, mais qu'il est lié à des conditions physiologiques. Sans doute, les racines des plantes aspirent, sans distinctions bien marquées, les substances diverses que tient en dissolution l'eau dont est imprégné le sol; mais c'est par un travail intestin que s'effectuent le triage et le dépôt des divers élements, pendant le parcours de la séve, à mesure qu'elle subit une élaboration de plus en plus avancée.

Il y a, il est vrai, de fréquentes irrégularités se rattachant à des causes diverses, notamment à l'inégale composition des sols qui servent de support et de magasin d'approvisionnement pour les plantes; néanmoins chaque type végétal doit offrir, dans l'organisation de son tissu, un ensemble de principes minéraux dont les rapports sont susceptibles de varier dans de certaines limites, mais tendent à se rapprocher d'une composition normale, c'est-à-dire telle, qu'elle convienne le mieux à son développement, et qu'elle représente la moyenne des compositions des individus semblables qui se sont produits dans les circonstances ordinaires. Or, nous avons pensé que les plantes appartenant à la même famille et se rapprochant les unes des autres, non-seulement par les caractères de leurs organes essentiels, mais aussi par la conformation générale de leur tissu, doivent offrir dans l'ensemble de leurs principes inorganiques certaines analogies, quand on les compare entre elles, et certaines particularités, quand on les met en parallèle avec d'autres familles. Déjà l'on sait que certains groupes, comme les Graminées et les Équisétacées, sont très-riches en silice, qu'il y a une plus ou moins grande abondance de soufre dans les Crucifères, etc.

Nous nous sommes demandé si, entre les différentes fa-

milles, il n'existe pas des relations de ce genre, comme il y en a dans la structure des divers organes : évidemment la solution d'un problème aussi vaste et aussi ardu exigerait bien des années de labeur ; aussi, pour ne pas entreprendre une tâche au-dessus de nos forces, nous nous sommes simplement proposé pour but d'exécuter un travail qui puisse servir de point de départ et de cadre à des recherches ultérieures. En procédant avec méthode et en opérant dans des conditions bien déterminées, nous avons tâché de découvrir quelques-uns des rapports naturels qui existent entre les principaux groupes du règne végétal. Il y a, sans doute, des rapports qui nous auront échappé, d'autres qui se seront présentés à nous avec des caractères trop peu précis pour qu'il nous ait été possible d'en apprécier toute la portée. Néanmoins, notre but aura été atteint, si nous sommes parvenus à jeter quelque jour sur cette branche de la physiologie végétale, et si nous avons facilité la voie à nos successeurs.

Pour arriver à des résultats susceptibles de quelque précision, nous avons eu à éviter certaines causes de perturbation. D'abord il est évident que, dans les familles qui renferment à la fois des plantes herbacées et des plantes arborescentes, il ne faut pas chercher à comparer ces deux sortes entre elles, sous le rapport des principes minéraux ; car la formation du tissu ligneux exige le dépôt de divers corps inorganiques dans des proportions fort différentes de celles que l'on observe dans tous les végétaux herbacés. Les arbres ne doivent donc être comparés qu'entre eux, et, comme nous le verrons, il y a quelque intérêt à constater s'il n'y a pas des différences entre les plantes arborescentes de différentes familles.

D'ailleurs, il est facile de comprendre que, pour saisir des rapports de composition propres à l'ensemble d'une famille, il faut expérimenter autant que possible sur des plantes qui ne soient pas cultivées ; car on sait quelles mo-

difications la culture peut introduire dans la structure des végétaux et combien est grande l'influence des engrais. Il y a cependant quelques cas où les circonstances nous ont déterminé à analyser les cendres de végétaux cultivés, soit à défaut de plantes sauvages, soit pour servir de termes de comparaison. Mais, en général, nous avons choisi des plantes croissant spontanément en France, et nous avons pris de préférence celles qui sont le plus répandues dans le pays, et qui paraissent s'y trouver dans les conditions normales de leur végétation. De plus, les plantes dont on compare les principes minéraux doivent avoir végété sur le même sol, ou du moins sur des sols de compositions analogues; autrement les principes solubles qui sont entraînés dans le courant de la séve ascendante présenteraient de grandes variations. Quelle que soit la faculté d'élection d'un végétal, les éléments inorganiques les plus abondants tendront à remplacer ceux qui se trouvent en faible quantité; des substances inertes ou indifférentes seront même entraînées mécaniquement par les particules minérales que la plante s'assimile. En outre, les éléments faisant partie de la séve, et ainsi interposés à l'état liquide dans les cavités du végétal, mais n'entrant point encore dans la composition de son tissu, viennent s'ajouter à ceux qui en font partie essentielle; et de là résulte une cause particulière de complication.

Pour obtenir les résultats les plus précis, il aurait fallu, si c'eût été possible, recueillir toutes les plantes destinées à l'analyse sur le même terrain et dans un espace circonscrit : mais, comme nos recherches devaient s'étendre à plus de vingt-cinq familles et comprendre plus de cent espèces de plantes, il y avait évidemment impossibilité matérielle de les recueillir toutes dans un même champ; on ne pouvait même pas espérer de les trouver en totalité sur une même formation. Cependant le sol de la Bretagne nous a offert des circonstances assez favorables à l'accomplissement

de nos recherches : ce sol est presque entièrement composé de détritus qui ont une même provenance originaire, et qui seulement ont éprouvé des effets d'altération ou de remaniement. Ainsi, ce sont des roches cristallines anciennes, à éléments quartzofeldspathiques et micacés, qui ont fourni par leur désagrégation et leur décomposition plus ou moins avancée les éléments des roches de schiste, de grès et aussi des dépôts tertiaires argilo-arénacés qui, le plus souvent dans l'ouest de la France, proviennent de la dénudation de roches primitives ou de roches de transition quartzo-schisteuses. Aussi, peu importe qu'une plante ait crû sur l'une ou l'autre de ces formations, il n'en résulte pas de changement bien marqué dans les proportions relatives des principes minéraux. Toutefois, il nous a paru que, dans les plantes qui ont végété sur des formations de granite ou d'eurite, ou de grauwacke feldspathique, il existe ordinairement un peu plus de silice que si elles proviennent de sols tertiaires, argilo-sableux : ce qui est facile à concevoir, car la plupart des argiles ne cèdent pas aussi facilement de la silice que les grains feldspathiques en voie de décomposition, tels que ceux contenus dans la partie superficielle des roches de granite, ou dans les schistes et les grauwackes.

Néanmoins cette cause de modification nous paraît être au-dessous d'autres influences, telles que celles provenant des stations assez variées des plantes, du mode de culture du sol, ou de son état inculte. Ainsi, certains végétaux se rencontrent presque toujours au bord des champs, sur les talus, dans les fossés, tandis que d'autres se trouvent dans des prairies, et d'autres au milieu des moissons. Il est évident que le travail de l'homme, la présence des animaux divers, et surtout l'addition des engrais ou des amendements, modifie considérablement la composition de la couche végétale, et dénature, pour ainsi dire, les sucs que la terre fournirait à l'alimentation des plantes, si elle était à l'abri de cette influence. C'est à de telles causes que nous

attribuons la majeure partie des irrégularités que nous ont offertes certaines compositions de cendres qui semblent s'écarter plus ou moins du type normal de la famille.

D'ailleurs, en recherchant les caractères de la composition des différentes familles, nous n'avons pas cru devoir expérimenter sur des plantes provenant de sols calcaires : déjà il est peu aisé de parvenir à constater des rapports réguliers et uniformes, quand on examine des plantes recueillies sur des terrains argilo-sableux. Mais, dans l'autre cas, les difficultés seraient encore bien plus grandes; car les sols calcaires constituent pour les racines des végétaux un milieu tout spécial, où la chaux est de beaucoup le principe prédominant : or chaque goutte de pluie qui pénètre dans le sol, contenant de l'acide carbonique, et souvent aussi de l'acide nitrique, dissout de la chaux et l'introduit dans le végétal, quand elle est aspirée par les spongioles des radicelles. Plus tard, quand la séve est élaborée, la chaux doit avoir beaucoup de tendance à se déposer, car elle n'est maintenue en dissolution qu'à la faveur d'un excès d'acide carbonique, lequel est réduit sous l'influence de la lumière solaire. D'ailleurs, la chaux peut encore se déposer à l'état d'oxalate, par suite d'une double décomposition : cet oxyde doit donc être la base principale des cendres des plantes qui ont végété sur un terrain calcaire. C'est en effet ce que l'analyse nous a démontré avoir lieu dans la plupart des cas; et l'influence chimique d'un sol calcaire peut se comparer à celle du milieu salin-sodifère où croissent les végétaux propres aux bords de la mer ou des lacs salés.

D'ailleurs, si l'on objectait qu'en choisissant des plantes qui ont végété sur des terrains très-pauvres en parties calcaires, nous nous sommes placés dans des conditions anormales, nous répondrions que la rareté du carbonate de chaux dans le sol ne paraît pas être un obstacle à ce que les plantes s'assimilent la portion qui leur est nécessaire; car, des analyses contenues dans le tableau ci-après il résulte

que la quantité de chaux absorbée par des plantes recueillies sur des terrains non calcaires peut s'élever à trente et quelques centièmes du poids de la cendre dans des végétaux herbacés comme les Polygonées, quelquefois à plus de 60 pour 100, comme dans le *Sedum reflexum;* dans les végétaux arborescents, elle est ordinairement de plus de 50 pour 100; abstraction faite de l'acide carbonique, elle s'élève même parfois à plus de 70 pour 100, comme dans le *Malus communis*. Quoique l'on doive regarder comme des faits accidentels ces énormes teneurs en chaux, il n'en est pas moins remarquable de voir combien est puissante la faculté qu'ont les plantes d'extraire la chaux de terrains qui n'en fournissent à l'analyse que de faibles traces. Toutefois, la rareté de la chaux dans le sol est une cause de ralentissement pour la végétation d'un grand nombre de plantes; et, même parmi celles qui renferment beaucoup de chaux, il en est pour qui cette circonstance est une cause d'extinction, car elle les empêche de se perpétuer, du moins à l'état sauvage.

Dans l'origine, nous nous étions proposé d'éclaircir par l'analyse la question de savoir si la nature calcaire du sol exerce une action chimique sur la végétation des plantes spontanées et influe sur leur distribution à la surface d'une contrée. Dans cette intention, nous avons analysé comparativement un certain nombre de plantes appartenant, soit à la même espèce, soit au même genre, et cueillies les unes sur un sol calcarifère, les autres sur un sol argilo-sableux. Des savants ont annoncé, il y a quelques années, ne pas avoir observé de différences notables dans la composition des cendres provenant de plantes qui avaient végété sur ces deux sortes de sols; mais, si l'influence chimique des terrains calcaires leur a paru peu sensible, cela tient probablement à ce que leurs recherches ont été trop restreintes, peut-être à ce qu'ils ont examiné seulement quelques plantes cultivées, et notamment des arbres qui renferment

toujours une grande abondance de chaux, quelle que soit leur essence.

Pour ne conserver aucun doute sur l'influence chimique des sols calcaires, il suffit de jeter un coup d'œil sur notre tableau d'analyses ; on y voit comment les proportions de chaux s'élèvent en moyenne, abstraction faite de l'acide carbonique. En voici le résumé.

PLANTES CUEILLIES.	SUR DES SOLS	
	Calcaires.	Non calcaires.
1°. Dans les Crucifères (six analyses).....	35,79	20,12
2°. Dans les Légumineuses (six analyses).	40,26	28,12
3°. Dans les Dipsacées (cinq analyses)....	38,65	20,63
4°. Dans les Salicinées du genre Populus (cinq analyses)....................	68,87	51,16
Moy. des proport. centésimales de chaux.	45,87	30,01

L'examen comparatif des plantes de la même espèce conduit à des résultats qui ne sont pas moins concluants ; ainsi nous avons trouvé les proportions suivantes de chaux dans les cendres des plantes ci-dessus.

PLANTES CUEILLIES	SUR DES SOLS	
	Calcaires	Non calcaires.
Brassica oleracea (Crucifères)............	27,98	13,62
Brassica napus (Crucifères)..............	43,60	19,48
Trifolium pratense (Légumineuses).......	43,32	29,72
Trifolium incarnatum (Légumineuses)....	36,18	26,68
Scabiosa arvensis (Dipsacées)............	28,60	17,16
Allium porrum (Liliacées)...............	22,61	11,41
Dactylis glomerata (Graminées)..........	6,24	4,62
Quercus pedunculata (Amentacées cupulifères)...............................	70,14	54,00
Moy. des proport. centésimales de chaux.	34,83	22,09

On voit que les cendres de plantes de la même espèce renferment au moins moitié en sus et souvent deux fois plus de chaux, lorsque les végétaux dont elles proviennent ont crû sur des sols calcaires, que s'ils ont été cueillis sur des sols argileux; et l'on peut observer, d'ailleurs, que les variations de richesse en chaux, suivant les familles, marchent parallèlement dans les deux séries. Le contraste de composition est encore plus marqué si nous considérons des plantes propres aux terrains calcaires : nous citerons deux espèces, *Reseda lutea* et *Scabiosa columbaria*, qui ne se montrent dans l'ouest de la France que sur les sols calcaires : or elles contiennent 41,21 et 48,71 de chaux, tandis que les deux espèces du même genre qui sont les plus répandues dans le même pays, mais sur des terrains non calcaires, savoir *Reseda luteola* et *Scabiosa succisa*, nous ont donné seulement 17,12 et 21,49 de chaux, c'est-à-dire environ les deux cinquièmes.

Toutefois, il nous a semblé que, pour voir se manifester d'une manière bien saillante l'influence chimique du carbonate calcaire, il n'était pas nécessaire de considérer des sols qui en fussent composés pour la majeure partie, mais que la présence de quelques centièmes de chaux dans le sol était très-suffisante : ainsi, les deux peupliers qui nous ont fourni 71 et 66 pour 100 de chaux, croissaient sur un sol que nous avons qualifié de calcaire, mais qui est en réalité argilo-sableux, avec un mélange de quelques débris calcaires; de plus ces arbres se trouvent à 80 centimètres de distance du pied d'un mur dans la construction duquel entre du mortier de chaux, et l'eau qui coule à sa surface doit entraîner en dissolution un peu de bicarbonate de chaux; quoique l'on ne puisse pas assimiler ce sol à un terrain véritablement calcaire, néanmoins les peupliers qui y ont végété renferment environ un tiers plus de chaux que les autres.

Quoi qu'il en soit, l'influence chimique du carbonate de chaux ne saurait être contestée, puisqu'elle se manifeste

avec évidence dans la composition des cendres des plantes spontanées comme des végétaux cultivés. Il serait fort extraordinaire qu'une action aussi prononcée n'entrât pour rien dans les causes de l'extrême inégalité qu'offre la répartition des plantes sauvages à la surface des différents terrains, et qui, dans l'ouest de la France, donne lieu à des contrastes frappants. En effet, les grands massifs et même les petits bassins calcaires offrent une végétation toute spéciale; beaucoup de plantes ne se trouvent nulle part ailleurs dans le pays, et quand on voit ces plantes propres aux terrains calcaires, comme la *Scabiosa columbaria* et la *Reseda lutea*, fournir des cendres qui contiennent de 40 à 50 pour 100 de leur poids de chaux, il est difficile d'admettre que cette circonstance ne soit pas en connexion avec les causes qui permettent à ces plantes de se maintenir ou de se propager sur les sols calcaires, maïs qui les empêchent de s'étendre au delà. Tout le monde reconnaît que, parmi les plantes qui habitent les marais salants ou les bords de la mer, il en est qui sont circonscrites dans leur station par la nécessité de trouver dans le sol qui les supporte une assez grande quantité de soude. Or, quand nous trouvons dans les plantes propres aux formations calcaires autant et souvent plus de chaux qu'il n'y a de soude dans les plantes riveraines de la mer; quand, d'un autre côté, tout prouve que la chaux joue dans l'organisation du tissu des plantes un rôle bien plus considérable que la soude, on ne comprendrait pas que la première de ces bases n'exerçât sur la distribution de certaines plantes une influence du genre de celle que jusqu'à ce jour l'on n'a pas contestée à la soude, quand il s'agit de plantes exclusivement propres aux terrains salifères.

Plusieurs savants ont considéré les propriétés physiques du sol, et principalement ses caractères hygroscopiques, comme exerçant une influence absolue et exclusive sur la distribution des plantes spontanées à la surface des divers terrains.

On ne peut nier que cette influence ne soit fort grande; mais il nous paraît irrationnel de lui attribuer un rôle exclusif : il nous semble qu'il y a simultanéité ou concomitance des deux sortes d'actions, et l'on ne comprendrait pas que deux sols sablo-graveleux, l'un formé de détritus calcarifères, l'autre de débris quartzeux, offrissent une végétation tout à fait différente, si l'état hygroscopique devait seul être pris en considération. Il est à remarquer, d'ailleurs, que, dans les plantes spéciales aux terrains calcaires, il en est que l'on trouve à la fois sur les marbres cristallins des terrains anciens, sur des calcaires compactes ou oolitiques, sur des terrains marneux, et sur des calcaires friables ou arénacés de l'époque tertiaire, quoique les propriétés physiques de ces divers sols soient fort différentes; et, dans ce cas, il semble difficile de contester que le cantonnement de ces plantes dans les bassins calcaires ne dépende d'une influence chimique.

On a objecté, il est vrai, que certaines plantes qui, dans telle contrée, semblent propres aux terrains calcaires, se rencontrent en d'autres pays sur des sols différents; ce fait tend à prouver que, dans la circonscription des végétaux, l'influence chimique ne joue pas un rôle absolu, et que certaines plantes, lorsqu'elles changent de climat et se trouvent placées dans des conditions physiques différentes, peuvent ne plus avoir besoin, pour leur développement, d'un sol aussi riche en carbonate de chaux. Mais on a déduit de cette observation des conséquences un peu exagérées, et l'on s'en est un peu trop rapporté aux apparences extérieures, sans rechercher si le sol ne contenait réellement pas de carbonate de chaux. Ainsi, l'on a considéré comme en étant dépourvus des terrains de basalte ou de mélaphyre, bien qu'ils renferment certainement des quantités plus ou moins considérables de carbonate calcaire, par suite de la transformation du silicate de chaux entrant dans la composition du pyroxène. Or, nous avons déjà fait observer que, pour exer-

cer une influence chimique sur la végétation, il n'était nullement nécessaire que le carbonate de chaux constituât la plus grande partie du sol, mais que la présence de quelques centièmes de cette base était suffisante, comme le prouve du reste l'influence fertilisante du marnage et du chaulage.

Faisons maintenant connaître le procédé que nous avons généralement suivi dans l'analyse des cendres; nous commencerons par faire observer que, si nous avons négligé de déterminer le rapport entre le poids de la plante et celui de sa cendre, c'est en considération du retard qui en serait résulté, vu que nous avions à faire plus de cent incinérations. Les chimistes savent combien il est long et difficile d'amener à un degré complet de dessiccation une certaine quantité de matière végétale, surtout lorsque ce sont des herbes dont le tissu présente une quantité plus ou moins forte de parenchyme. Au surplus, la détermination de ce rapport nous a paru ne former qu'un point accessoire, car le but de nos recherches n'était pas spécialement agricole. Le procédé que nous allons décrire a donc été appliqué à des cendres fournies par des plantes à humidité variable, et dont l'incinération a été précédée d'une véritable carbonisation.

Ainsi, nous avons commencé par diviser les plantes autant que possible; puis nous avons chauffé graduellement dans une bassine de cuivre, jusqu'à atteindre un commencement de grillage; alors la bassine a été couverte, et nous avons élevé la température assez pour que la masse devînt charbonneuse, friable et ne répandît plus de vapeurs pyrogénées. Ensuite on l'a pulvérisée et introduite dans une capsule d'argent, que l'on a chauffée à une température inférieure à celle du rouge naissant. De cette manière, l'incinération a été très-longue à s'accomplir, mais elle n'a pas entraîné de pertes notables; et, lorsque la matière nous a paru riche en alcalis, nous en avons hâté l'incinération en la soumettant à un lavage, dont le produit a, plus tard, été

réuni à la portion non dissoute. Enfin, soit pour épargner du temps, soit pour éviter une température trop élévée, nous n'avons pas tenu à pousser l'incinération jusqu'à ses dernières limites, c'est-à-dire jusqu'à obtenir de la cendre parfaitement blanche.

A. *Dosage du chlore et détermination du rapport des matières solubles aux matières insolubles.* — Quatre à cinq grammes de cendres étaient mis dans de l'eau distillée que l'on tenait en ébullition pendant plusieurs minutes: la liqueur, acidulée avec un peu d'acide nitrique, fournissait ensuite le chlore sous forme de chlorure d'argent, et la partie indissoute étant pesée après calcination, faisait connaître le rapport entre sa masse et celle des parties enlevées par l'eau.

B. *Dosage du charbon, du sable et de la silice.* — On attaquait avec de l'acide chlorhydrique quatre à cinq grammes de cendres et l'on évaporait à sec. Pendant cette opération, il nous est rarement arrivé de remarquer un dégagement d'hydrogène sulfuré; et lorsqu'il s'en produisait, c'était dans de si faibles proportions, que nous n'avions pas à nous en préoccuper. La portion que l'acide muriatique ne dissolvait pas était un mélange de charbon, de sable et de silice; au moyen d'une lessive de potasse nous dosions la silice : la perte par grillage nous faisait connaître la quantité de charbon; nous avions recours au microscope pour constater la nature du résidu sableux. Quand nous avions des motifs de croire qu'une portion de la cendre n'avait pas été complétement attaquée, ce qui n'est arrivé que très-rarement, nous soumettions cette partie à l'action de l'acide fluorhydrique ou de la baryte.

C. *Dosage de la chaux, de l'oxyde de fer, de l'alumine et d'une portion de l'acide phosphorique.*—La liqueur d'où l'on avait séparé les substances précédentes (B), était divisée en deux parties égales, dont une devait servir à la détermination des principes dont il est question en ce mo-

ment. Pour cela, on neutralisait avec de l'ammoniaque la liqueur acide; on y ajoutait ensuite un peu d'acide acétique et des cristaux d'acétate de soude (procédé Frésénius) : on obtenait ainsi tout l'oxyde de fer à l'état de phosphate et souvent accompagné de phosphate d'alumine. Après filtration, on versait dans le liquide un léger excès d'oxalate d'ammoniaque qui mettait la chaux en liberté.

D. *Dosage du manganèse, de la magnésie et du reste de l'acide phosphorique.* — La liqueur acide était évaporée à sec; le résidu de l'évaporation était repris par de l'eau chaude moyennement acidulée par de l'acide chlorhydrique. Le liquide était alors saturé par de l'ammoniaque, et on y ajoutait un peu de sulfure d'ammonium; le sulfure de manganèse se déposait. Une ébullition prolongée pendant plusieurs minutes faisait disparaître l'excès de sulfure d'ammonium, puis la liqueur était divisée en deux portions égales. Dans l'une on versait un peu de phosphate de soude, et dans l'autre un peu de sulfate de magnésie; l'addition d'ammoniaque déterminait ensuite dans les deux liquides un dépôt de phosphate ammoniaco-magnésien, qui servait au dosage de la magnésie et du reste de l'acide phosphorique.

E. *Dosage de l'acide sulfurique et des alcalis.* — Plus haut nous avons dit que le liquide séparé de la silice, du charbon et du sable avait été divisé en deux parts égales; nous savons (C et D) à quoi a servi l'une d'elles; l'autre était de nouveau partagée en deux portions égales. De l'une nous tirions l'acide sulfurique en y ajoutant un sel de baryte; la seconde servait à la détermination des alcalis. A cet effet, nous la traitions successivement par l'ammoniaque et l'acide oxalique : le précipité d'oxalate de chaux étant séparé après plusieurs heures de repos, il ne restait en dissolution que des alcalis, de la magnésie et des sels ammoniacaux que l'on chassait par le feu. On arrosait le résidu de la calcination avec de l'acide sulfurique, et on le chauffait

encore très-fortement ; ce qui restait était dissous dans l'eau et décomposé par l'acétate de baryte. La liqueur ne contenait plus alors que des acétates à bases d'alcali, de baryte, de magnésie, et quelquefois d'oxyde de manganèse. La dessiccation et puis la calcination de ce mélange ne laissaient de solubles que les carbonates alcalins. Ceux-ci étant sulfatisés et bien calcinés avec du carbonate d'ammoniaque, devenaient des sulfates alcalins neutres qu'on pesait et desquels on extrayait ensuite l'acide sulfurique. C'est ainsi que l'on réunissait toutes les données nécessaires pour déterminer, au moyen d'une équation, les quantités relatives de potasse et de soude. Souvent d'ailleurs on contrôlait les résultats du calcul par l'emploi du chlorure de platine.

F. *Dosage de l'acide carbonique.* — On a dosé l'acide carbonique par le procédé fort connu de M. Frésénius ; souvent on se bornait à l'évaluer par différence.

Si la méthode analytique dont nous venons de donner la description n'est pas des plus rigoureuses, elle est du moins une des plus expéditives et des plus commodes. D'ailleurs, les inexactitudes qu'elle entraîne ne sont pas de nature à affecter sensiblement les conséquences auxquelles nous croyons être arrivés. Nous en avons acquis la preuve par plusieurs analyses d'une même cendre que nous avons effectuées en suivant comparativement les procédés les plus délicats et celui que nous avons adopté. Est-il besoin de faire observer que ce qui importe le plus dans des recherches de cette nature, c'est que les résultats soient parfaitement comparables ; or on ne peut contester que cette condition soit remplie dans notre travail.

Nous avons tâché de présenter les résultats des analyses de manière à faciliter les comparaisons, et sans impliquer aucune idée théorique sur la manière dont les éléments sont combinés ensemble à l'intérieur des plantes : ainsi, notre tableau présente, dans des colonnes séparées, les quantités

centésimales des divers principes, acides ou basiques, au lieu de les supposer réunies à l'état de sels. De plus, nous avons écarté les substances accidentelles, comme le charbon et le sable; nous avons aussi supprimé l'acide carbonique, qui provient, en général, de la combustion d'acides organiques, et qui, par suite, ne fait point véritablement partie des principes minéraux des plantes; on sait qu'il ne s'y trouve que d'une manière exceptionnelle, et dans des organes qui n'étaient point l'objet spécial de nos études. Quand on a effectué cette élimination, il est plus facile de comparer les proportions relatives des autres éléments. D'ailleurs, nous avons fait connaître les rapports des parties solubles et des parties insolubles, indication qui n'est pas sans intérêt; il nous a aussi paru utile de comparer ensemble les proportions des bases alcalines (potasse et soude) et des bases alcalino-terreuses (chaux et magnésie). Nous avons encore indiqué les quantités relatives d'oxygène contenues dans les acides et les bases, ce qui permet de juger si les acides minéraux sont en quantité plus que suffisante pour saturer les bases, et si, par suite, il est vraisemblable qu'il y ait des acides à l'état libre, ce qui arrive souvent en effet pour la silice.

Nous avons analysé les cendres de plantes appartenant aux principales familles qui croissent spontanément sur le sol de la France, savoir, 1° dans la division des Dicotylédones : les familles des Renonculacées, Crucifères, Résédacées, Caryophyllées, Légumineuses (Papilionacées herbacées et sous-frutescentes), Rosacées (herbacées, frutescentes et arborescentes), Crassulacées, Ombellifères, Rubiacées, Dipsacées, Composées, Éricinées, Boraginées, Solanées, Personnées, Labiées, Primulacées, Polygonées, Euphorbiacées, Amentacées et Conifères; 2° dans la division des Monocotylédones, les familles des Orchidées, Liliacées, Joncées, Cypéracées et Graminées; 3° dans la division des Acotylédones ou Cryptogames, nous nous sommes bornés à exami-

ner la principale famille de Cryptogames cellulo-vasculaires, celle des Fougères. Nous avons cru devoir ranger à part les plantes de diverses familles dont la tige est ligneuse, qui se présentent à l'état d'arbres ou d'arbrisseaux, vu que les substances minérales faisant partie du tissu ligneux diffèrent beaucoup, dans leurs proportions, de celles qui existent dans les végétaux herbacés.

Il nous a paru important de noter, avec toute la précision possible, les conditions de la végétation des diverses plantes que nous avons soumises à l'analyse; et, pour la facilité des comparaisons, nous avons groupé toutes ces indications dans un même tableau qui fait connaître les localités où les plantes ont végété, les époques où on les a cueillies, leurs stations topographiques, la nature géologique et minéralogique (1) du terrain qui les a soutenues et nourries, la structure de ces plantes et les organes qui ont été incinérés. Les plantes sont désignées dans ce tableau par leur nom botanique, auquel nous avons ajouté la dénomination usuelle, qui est vulgairement employée pour les désigner. Comme, d'ailleurs, il arrive souvent que divers auteurs aient donné à une même plante des noms botaniques différents, pour éviter les confusions, nous avons indiqué les noms des auteurs par leurs initiales, savoir: Cur., Curtis; DC., De Candolle; Desf., Desfontaines; Ehr., Ehrhart; Go., Goodenough; Hud. Hudson; Jac.,

(1) Nous avons désigné par l'expression d'argilo-schisteux des sols situés au-dessus du schiste argileux et provenant de la dénudation de cette roche, par suite consistant en un mélange d'argile et de détritus schisteux plus ou moins ténus.

Les sols argileux, argilo-sableux, granitiques, etc., et, en général, ceux ne portant point l'indication de sols calcaires, ne sont pas absolument dépourvus de carbonate de chaux, puisque les cendres des plantes qui en proviennent renferment des quantités de chaux plus ou moins considérables; mais ces sols sont trop pauvres en carbonate calcaire pour que l'addition d'un acide produise une effervescence sensible. Nous désignerons souvent ces terrains par l'expression générale de sols argileux, par opposition aux sols calcaires.

Jacquin; Lam., Lamarck; L., Linné; Wal., Waldstein.

Nous avons eu soin d'analyser au moins trois espèces de plantes de chacune des familles que nous avons examinées, afin de juger l'étendue des variations que peuvent offrir, d'une espèce à l'autre, les proportions des éléments inorganiques. Cependant, il y a trois analyses que nous avons pensé ne pas devoir concourir à la détermination des moyennes, bien que nous les ayons fait figurer dans le tableau : ce sont des analyses qui ont fourni des proportions anormales de certains principes minéraux et particulièrement du chlore. Nous avions même songé à mettre de côté un plus grand nombre d'analyses, à cause de la grande quantité de chlore ou de silice qu'elles ont fournies; mais nous avons conservé celles qui, dans les autres éléments, ne nous ont pas offert de disproportions trop marquées, comparativement aux autres espèces de la même famille.

Voyez les tableaux A, B, C, D, page 297.

Examinons les variations que présente, d'un groupe de plantes à l'autre, chacun des éléments inorganiques, électronégatifs et électropositifs. Le chlore est un de ceux qui présentent le plus d'inégalités dans les plantes de la même famille; il y a sans doute, ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer, beaucoup de cas où le dépôt des chlorures dans le tissu des plantes n'est qu'un fait accidentel, et ne constitue pas un caractère inhérent à l'organisation du végétal : ainsi, dans les cendres de deux échantillons du *Trifolium pratense* (Trèfle commun) nous avons trouvé à l'analyse, chez celui cueilli sur un sol argilo-schisteux, 4 pour 100 de chlore; chez l'autre, récolté sur un terrain calcaire, près de 20 pour 100, c'est-à-dire cinq fois plus, sans qu'il y eût de différences notables dans l'aspect des individus analysés. En général, dans les cendres des plantes herbacées, le chlore existe dans la proportion de 4 à 8 pour 100; parfois il s'élève jusqu'à dépasser 20 pour 100, mais dans des cas

exceptionnels. D'ailleurs, il y a des familles où l'abondance du chlore semble être un caractère général : ainsi les cendres des Crucifères en contiennent moyennement 11,24 pour 100 ; celles des Primulacées de 8 à 20 ; celles des Joncées de 8 à 21 ; et celles des Graminées de 8,78 à 12,68 pour 100. Au contraire, dans les cendres des arbres appartenant au groupe des Amentacées, nous avons trouvé presque constamment moins de 1 pour 100 de chlore, et souvent rien que des traces. Les cendres des Conifères paraissent en contenir un peu plus, savoir de 1 à 2 pour 100, et il en est de même pour les Rosacées frutescentes ou à l'état d'arbrisseaux, telles que celles appartenant aux genres *Rosa* et *Rubus*.

Lorsque le chlore est en grande abondance, dans la proportion de plus de 10 à 12 pour 100, le plus souvent il n'y a pas dans la plante une assez grande quantité de sodium pour le saturer ; il faut alors admettre qu'une portion au moins du chlore est à l'état de chlorure de potassium. Dans le *Trifolium pratense* cité tout à l'heure, il n'y a, pour les 19,66 de chlore, que 9,60 de potasse et 4,80 de soude ; il faut donc nécessairement admettre qu'une partie de ce chlore se trouve à l'état de chlorure de calcium (1).

Dans les cendres des végétaux herbacés, l'acide sulfurique est habituellement en proportion un peu plus faible que le chlore et variant en général de 3 à 5 pour 100 ; mais, de même que pour le chlore, il y a des familles où il existe plus abondamment ; ainsi nous l'avons trouvé dans le rapport moyen de 6,19 pour 100 chez les Crucifères, de 6,01 chez les Ombellifères, de 6,42 chez les Éricinées, de 6,97 chez les Euphorbiacées ; et les cendres de trois Résédacées cueillies sur le schiste et sur le calcaire en ont donné de

(1) L'analyse de ce *Trifolium pratense* n'ayant donné que 3,05 de magnésie, le métal de cette base, ajouté au potassium et au sodium, ne suffirait pas encore pour saturer les 19,60 de chlore.

10,63 à 18,04 pour 100. Les Rosacées frutescentes en renferment des quantités peu différentes de celles qu'on trouve chez les végétaux herbacés; mais, dans les cendres des arbres appartenant à diverses familles, nous en avons trouvé des proportions assez variables; plusieurs en ont fourni moins de 1 pour 100 : ainsi les *Populus fastigiata*, *alba*, *tremula*; d'autres en contenaient jusqu'à 4 pour 100 : ainsi le *Populus virginiana* et le *Buxus sempervirens*; nous en avons même trouvé jusqu'à 10 pour 100 dans la cendre du *Pinus strobus*. Nous ne prétendons pas que ces variations ne tiennent pas à des causes accidentelles; néanmoins il paraît résulter de nos analyses que, contrairement à ce qui a lieu pour les plantes herbacées, dans les arbres de différentes familles, l'acide sulfurique se montre plus abondamment et paraît susceptible d'éprouver de plus grandes variations que le chlore (1).

D'ailleurs, les végétaux en renferment une proportion notablement plus grande, lorsqu'ils proviennent de terrains argileux que s'ils ont crû sur des terrains calcaires : ainsi le *Brassica oleracea* nous a offert 4,63 d'acide sulfurique dans le premier cas et 3,56 dans le second; le *Brassica napus* en a donné 7,19 et 4,20; le *Trifolium pratense* 3,86 et 3,05; le *Trifolium incarnatum* 3,05 et 1,74; la *Scabiosa arvensis* 3,70 et 2,65. Cette relation se vérifie également par la comparaison de plantes appartenant à des genres différents, mais faisant partie de la même famille.

L'acide phosphorique est susceptible de variations moindres que le chlore et l'acide sulfurique; on sait, d'ailleurs, que sa présence est indispensable pour permettre au végétal

(1) Nous avons constaté que dans les diverses parties d'un même végétal arborescent, la quantité d'acide sulfurique éprouve d'assez grandes variations qui sont en rapport avec celles du chlore, comme le montrent les résultats suivants des essais que nous avons exécutés sur les cendres des divers organes du *Robinia hispida*, nommé vulgairement *acacia rose*. Cet arbre croissait sur un sol tertiaire argilo-sableux, et c'est à la fin de mai que nous en avons détaché les portions destinées à l'analyse. Outre l'acide

d'acquérir un état complet de développement; aussi la proportion de cet acide ne s'abaisse-t-elle pas à des quantités aussi faibles que celles du chlore ou de l'acide sulfurique. Les cendres de la plupart des végétaux en renferment de 4 à 8 pour 100; toutefois il paraît se trouver en plus grande abondance dans certaines familles : ainsi nous en avons trouvé des proportions moyennes de 14,38 pour 100,

---

sulfurique et le chlore, nous avons encore déterminé le rapport entre les parties solubles et les parties insolubles des cendres.

	CHLORE.	ACIDE sulfurique.	PARTIES solubles.	PARTIES insolubles.
Écorce détachée de branches ayant de 1 à 2 1/2 centimètres de diamètre	traces.	1,29	17,30	82,70
Branches écorcées, ayant de 1 à 2 1/2 centimètres de diamètre.	traces.	1,00	16,60	83,40
Pétioles dont on a séparé les folioles	0,43	2,75	42,81	57,19
Folioles détachés des pétioles	0,45	3,58	29,24	70,76
Fleurs détachées des pédoncules.	0,77	4,24	62,62	37,38
Branche garnie de feuilles et fleurs, représentant l'ensemble du végétal	0,36	2,40	43,35	56,65

On voit que le chlore et l'acide sulfurique varient d'une manière parallèle, qu'il y en a plus dans l'écorce que dans le bois, plus dans les pétioles que dans les folioles, et plus encore dans les fleurs, organes où prédomine le tissu parenchymateux. C'est aussi dans ces dernières qu'il y a le plus de parties solubles. Comme on le sait, c'est dans les feuilles que la séve éprouve la principale élaboration ; et c'est en redescendant vers les racines qu'elle engendre la nouvelle couche qui chaque année vient s'ajouter aux couches antérieures. Or, comme le tissu du bois est beaucoup plus riche en chaux, plus pauvre en alcalis et en chlore que les feuilles, il paraîtrait résulter de là que, dans la succession des dépôts de particules minérales auxquels donne lieu la séve, les chlorures alcalins sont fixés les premiers, sous l'influence de l'évaporation qui se produit dans les feuilles ; et que les sels calcaires ne se séparent de la séve qu'à une époque plus avancée, alors qu'elle redescend vers les racines.

dans les cendres des Crucifères; de 9,69 chez les Caryophyllées; de 10,30 chez les Légumineuses sous-frutescentes; de 9,71 chez les Rosacées; de 9,64 chez les Composées; de 10,11 chez les Personnées; de 9,83 chez les Euphorbiacées; de 9,55 chez les Orchidées, et de 9,25 chez les Joncées. Dans les arbres, l'inégalité de répartition de l'acide phosphorique est assez remarquable; ainsi, dans les cendres des Conifères nous en avons trouvé de 2,60 à 6,11 pour 100; dans le chêne et l'ormeau de 7,40 à 9,60; dans le buis 11,23; dans les Salicinées (1 saule et 5 peupliers) de 11 à 16 pour 100. Les Rosacées arborescentes (arbres des genres *Prunus*, *Malus* et *Pyrus*) ne nous ont donné que de 3,20 à 4,91 d'acide phosphorique; tandis que, dans les cendres de trois Rosacées frutescentes, des genres *Rosa* et *Rubus*, nous en avons trouvé de 14 à 23 pour 100.

D'ailleurs, comme nous l'avons vu tout à l'heure pour l'acide sulfurique, nous avons constaté que les plantes sont, à peu d'exceptions près, plus riches en acide phosphorique, lorsqu'elles ont végété sur des terrains argileux que quand elles ont été cueillies sur des sols calcaires; on le vérifie en examinant dans notre tableau les Crucifères, Légumineuses, etc. Nous signalerons toutefois une exception bien saillante offerte par la scabieuse des champs : celle cueillie sur un sol argileux ne nous a donné que 2,09 d'acide phosphorique, ce qui est une proportion exceptionnellement faible; tandis que celle provenant d'un sol calcaire en a fourni 8,85 pour 100.

Nous avions analysé un échantillon de *Dactylis glomerata*, récolté dans des cimetières de campagne, pour voir s'il ne s'y trouverait pas plus d'acide phosphorique que dans des échantillons de la même plante provenant d'autres lieux. Mais notre prévision n'a pas été justifiée : le *Dactylis* cueilli sur le sol granitique des cimetières a offert, à très-peu près, la même proportion d'acide phosphorique, de chaux et d'autres éléments qu'un échantillon de la même plante ré-

colté sur un terrain calcaire; mais il s'est montré sensiblement moins riche en acide phosphorique, et plus riche en chaux qu'un échantillon provenant d'un terrain argiloschisteux.

Les variations de la silice dans une même famille sont ordinairement beaucoup plus grandes que celles de l'acide phosphorique; et, quand on compare les différentes familles entre elles, on remarque d'énormes irrégularités; ainsi, dans les Graminées et les Fougères, on trouve habituellement de 40 à 50 pour 100 de silice, tandis que les plantes herbacées d'autres familles, notamment les Caryophyllées, les Dipsacées et surtout les Polygonées, en contiennent généralement moins de 10 pour 100. Nous signalerons la grande richesse en silice des Éricinées, richesse qui s'élève jusqu'à 48 pour 100, tandis que les Rosacées frutescentes et arborescentes en contiennent seulement quelques centièmes: de même les Conifères, la vigne, le buis (*Buxus sempervirens*) en renferment de 6 à 12 pour 100; mais les Amentacées (chêne, saule, peupliers) n'en contiennent que des quantités variant de 0,30 à 3,69 pour 100.

Comme il était facile de le prévoir, quand les plantes végètent sur un sol calcaire, elles renferment, en général, moins de silice que si elles croissent sur un sol argilo-schisteux ou granitique (ainsi voir les familles des Crucifères, Légumineuses, etc.).

Quand on compare les compositions d'espèces végétales appartenant à la même famille et ayant végété sur des sols analogues, argilo-feldspathiques et siliceux, on y trouve des quantités d'alcalis assez uniformes; mais, si on les met en parallèle avec des plantes de la même espèce ou du même genre qui ont crû sur des sols calcaires, on trouve dans ces dernières une proportion beaucoup moindre de potasse, qui se trouve remplacée par de la chaux. Déjà nous avons fait voir que les végétaux des sols calcaires renferment une quantité de chaux plus grande du tiers au double; c'est une

diminution correspondante qui a lieu dans la teneur en potasse.

D'ailleurs, les plantes cueillies sur le même terrain offrent, sous le rapport de la richesse en alcalis, des variations notables d'une famille à l'autre, moindres cependant que pour la silice. Il y a des familles dont les espèces nous ont offert habituellement dans leurs cendres moins de 20 pour 100 d'alcalis (potasse et soude réunies) : ainsi les Crassulacées, les Éricinées, les Rosacées arborescentes et les Amentacées; dans d'autres familles, au contraire, nous avons trouvé chez la plupart des espèces de 38 à 50 pour 100 d'alcalis : ainsi dans les Renonculacées, Résédacées, Caryophyllées, Dipsacées, Boraginées, Solanées, Primulacées, Liliacées, Joncées et Cypéracées. Les Rosacées frutescentes nous ont fourni en moyenne 23 pour 100 d'alcalis, les Rosacées arborescentes 12 pour 100 seulement, tandis que les Salicinées en ont donné 16 pour 100, et les Conifères encore un peu plus.

En ce qui concerne la répartition de la potasse et de la soude, nous avons observé des différences assez bien marquées suivant les familles : ainsi, dans les Amentacées que nous avons analysées, l'alcali est presque entièrement de la potasse; plusieurs de ces arbres n'ont donné que des traces de soude, d'autres en ont fourni de $\frac{1}{2}$ à 2 pour 100. Dans les Conifères nous en avons trouvé davantage, jusqu'à 6 pour 100. Il y en a des quantités analogues, mais avec d'assez grandes variations, dans les Rosacées frutescentes et arborescentes. Les bruyères (Éricinées) en ont donné davantage, jusqu'à 8 et 12 pour 100. D'ailleurs, dans les Phanérogames herbacées, nous avons habituellement trouvé un peu plus de soude que dans les arbres, mais dans des proportions qui diffèrent un peu suivant les familles : ainsi, dans les Renonculacées, les Rosacées, les Crassulacées, les Ombellifères, les Rubiacées, les Dipsacées, les Labiées et les Graminées, la quantité de soude forme du tiers à la

moitié du poids de la potasse, et quelquefois même plus; dans les Éricinées elle égale presque le poids de la potasse, tandis que dans les Résédacées, les Caryophyllées, Liliacées et Joncées, elle n'est habituellement que du quart au huitième, et parfois même au dixième de la quantité de potasse. Du reste, dans une même famille, il y a trop de variations pour que l'on puisse attacher une grande importance à l'inégalité de répartition de la soude, telle qu'elle résulte de nos recherches. Nous ferons observer que deux analyses, celles de la *Calluna vulgaris* et de l'*Orchis morio*, ont fourni plus de soude que de potasse; par contre, il est remarquable de voir que l'*Eryngium maritimum*, plante exclusivement propre aux sables salés du bord de la mer, contient encore près de trois fois plus de potasse que de soude (fait conforme à des résultats obtenus par M. Daubeny), et qu'il n'y a pas assez de sodium pour saturer le chlore; de telle sorte que si, comme il est probable, ce métalloïde a été introduit dans la plante à l'état de sel marin, il a dû se produire, dans l'élaboration de la séve, une disjonction des deux éléments, et une portion du chlore a dû se fixer à l'état de chlorure de potassium. On voit ainsi que les végétaux ont, en général, beaucoup plus de tendance à absorber de la potasse que de la soude, et on peut juger par l'*Eryngium maritimum* combien est puissante la faculté de triage ou d'élimination des organes nutritifs des végétaux, puisqu'elle se manifeste d'une manière aussi prononcée, même chez des plantes qui habitent exclusivement les rives salées de la mer.

D'ailleurs, l'examen comparatif de plusieurs plantes des mêmes espèces, cueillies, les unes sur un sol calcaire, les autres sur un sol argilo-schisteux, montre que, dans les premières, la proportion de soude, relativement à la potasse, est notablement plus grande que dans les secondes; ainsi voici les rapports fournis par des espèces déjà citées antérieurement :

			BRASSICA NAPUS.	TRIFOLIUM PRATENSE.	TRIFOLIUM INCARNATUM	ALLIUM PORRUM.	QUERCUS PEDUNCULATA.
Sur un sol	calcaire.	Ṅa	5,56	4,80	13,80	2,26	2,18
		K̇.	12,34	9,60	19,11	40,23	11,60
	argileux.	Ṅa	3,00	1,60	4,80	2,00	traces.
		K̇.	25,42	27,20	28.74	42,44	19,83 *

* Le *Dactylis glomerata* semble seul faire exception; l'échantillon cueilli soit sur le schiste, soit sur le granite, a fourni plus de soude que celui provenant d'un terrain calcaire.

Ce fait observé sur des plantes appartenant à des familles différentes (Crucifères, Légumineuses, Liliacées et Amentacées) montre que, dans les sols calcaires, la proportion de soude comparée à la potasse est ordinairement plus grande que dans les terrains argileux : ce qui doit être en effet, car dans les premières les alcalis doivent provenir principalement des eaux riches en soude, où vivaient les animaux marins dont les dépouilles ont contribué à former le dépôt calcaire; tandis que, dans les sols provenant du remaniement et de la décomposition des détritus de roches feldspathiques, les alcalis doivent consister pour la majeure partie en potasse. Néanmoins, il est intéressant d'arriver par l'analyse des cendres des plantes à un fait dont la constatation directe offrirait quelque difficulté, vu la minime quantité d'alcalis que renferment les formations calcaires.

On peut encore observer que les plantes riches en chlore renferment souvent plus de soude que les autres, ce qui paraît tenir à ce que l'état sous lequel le chlore doit habituellement pénétrer dans les plantes est l'état de combinaison avec du sodium; toutefois, il y a des cas assez nombreux où la soude se trouve en faible quantité, eu égard à la potasse, malgré l'abondance du chlore : ainsi les *Stellaria media*, *Symphytum officinale*, *Solanum tuberosum*. Inver-

sement, nous avons quelquefois trouvé beaucoup de soude chez des plantes qui contenaient peu de chlore : ainsi, voir le *Trifolium incarnatum* sur un sol calcaire, les *Calluna vulgaris*, *Galeopsis ochroleuca*, *Polygonum fagopyrum* et *Orchis morio*.

Nous avons déjà fait observer que, dans les plantes, la chaux varie en raison inverse des alcalis; ainsi, des individus de la même espèce renferment beaucoup plus de chaux, quand ils ont végété sur un sol calcaire, et plus d'alcalis, quand c'est sur un sol argileux; d'ailleurs, quand on compare ensemble des plantes cueillies sur le même terrain, mais d'ordres différents, on voit encore les proportions d'alcalis et de chaux varier dans un rapport inverse; ainsi les Amentacées, et en général les arbres, sont beaucoup plus riches en chaux et plus pauvres en alcalis que la majeure partie des plantes herbacées; et, parmi celles-ci, les familles très-riches en alcalis sont habituellement plus pauvres en chaux (1). Ce fait dépend, sans aucun doute, de la faculté qu'ont les bases de se remplacer mutuellement dans le règne végétal comme dans le règne minéral. D'ailleurs, il est à noter que la chaux a bien plus d'aptitude que la soude à remplacer la potasse : ainsi, la comparaison des plantes de la même espèce ou de la même famille nous les a constamment montrées plus riches en chaux et plus pauvres en potasse, quand elles avaient été cueillies sur des

(1) Il est assez général de croire que les végétaux à tissu fortement parenchymateux doivent être plus riches en alcalis et plus pauvres en chaux que les autres; une telle relation a lieu, en effet, pour les corolles et en général pour les organes foliacés, quand on les compare au tissu ligneux; mais, si l'on met en parallèle des plantes herbacées les unes avec les autres, les espèces où prédominent les alcalis comparées aux bases alcalino-terreuses ne sont pas toujours celles qui présentent le plus de parenchyme; nous en citerons pour exemple les Graminées et les Cypéracées qui sont si pauvres en chaux; les bruyères elles-mêmes ne contiennent qu'une médiocre quantité de cette base, quoiqu'elles aient une tige subligneuse. Il semble, dans ces cas-là, que la consistance du tissu et la résistance des fibres soient liées à l'abondance de la silice, plutôt qu'à la présence du carbonate calcaire.

terrains calcaires. Au contraire, les exemples d'une substitution de la soude à la potasse sont rares : l'*Eryngium maritimum* lui-même, dont les racines plongent toujours dans un milieu riche en soude, nous a néanmoins donné une quantité de potasse supérieure de plus de deux fois à la proportion de soude.

On voit quelques familles, notamment celle des Graminées dans les Phanérogames, et celle des Fougères dans les Cryptogames vasculaires, contenir peu de chaux, sans qu'elles soient chargées d'alcalis. Ces familles sont caractérisées par leur grande richesse en silice; et il arrive assez ordinairement que, là où l'acide silicique est fort abondant, la proportion de chaux n'est pas très-considérable : c'est ce qui a lieu dans les Fougères, les Graminées, les Cypéracées, et encore, mais à un degré moindre, dans les Ericinées, et dans les Personnées. Inversement, les Amentacées et les arbres, en général, qui sont si riches en chaux, sont plus ou moins pauvres en silice; néanmoins, nous devons ajouter que, si l'on compare entre elles des plantes herbacées moyennement riches en chaux et en silice, on n'observe pas toujours de rapport inverse dans les proportions relatives de ces deux éléments.

Nous avons vu précédemment que, dans les végétaux cueillis sur des sols calcaires, la proportion de soude, comparée à celle de la potasse, est un peu plus élevée que chez les plantes de la même espèce qui ont crû sur des sols argileux; c'est une relation contraire qui a lieu pour la magnésie. Cette base, comparée à la chaux, est en effet généralement moins abondante chez les végétaux provenant de terrains calcaires (1). La différence est surtout marquée pour la famille des Amentacées; ainsi nous avons trouvé deux fois plus de magnésie et, par contre, moins de chaux

(1) Le rapport que nous signalons ici aurait sans doute été différent, si nous avions analysé des plantes qui auraient végété sur de la dolomie ou sur des calcaires riches en magnésie.

dans les peupliers qui ont crû sur un sol argilo-sableux; il est clair que la magnésie, la chaux, la potasse et la soude peuvent se remplacer réciproquement dans une certaine mesure.

Toutefois, dans les plantes de la même famille, et provenant de terrains semblables, la proportion de magnésie est assez uniforme et ne présente pas de grandes variations. Les familles, dont les cendres nous en ont offert le plus, sont : les Caryophyllées (en moyenne 10 pour 100); les Légumineuses sous-frutescentes (11,43); les Rosacées herborescentes (11,53); les Dipsacées (10,39); les Personnées (9,19); les Polygonées (12,72). Au contraire, la famille des Crucifères n'a donné moyennement que 4 pour 100 de magnésie, et celle des Crassulacées 3,40; celle des Boraginées 3,68; et celle des Graminées 3,42. Les Rosacées frutescentes sont très-riches en magnésie; elles ont fourni moyennement 14,57 de cette base; les Rosacées arborescentes en ont donné 8,41, et les Amentacées 9,72.

Il est à remarquer, d'ailleurs, qu'en comparant des familles de moins en moins riches en bases alcalino-terreuses, on n'y voit pas la proportion de magnésie décroître dans le même rapport que la teneur en chaux; ainsi, dans les Amentacées, qui sont les plus riches en chaux, la quantité de magnésie forme de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$ du poids de la chaux : or, si nous considérons les familles qui sont pauvres en chaux, nous y voyons la magnésie s'élever à plus de la moitié du poids de la chaux dans les Fougères et les Graminées, à plus des trois quarts dans les Joncées; et, dans les Cypéracées, nous avons généralement trouvé plus de magnésie que de chaux. Il est clair que, chez ces plantes, la tendance à l'assimilation doit être aussi ou plus grande pour la magnésie que pour la chaux, vu que, dans le sol, la première de ces bases est, en général, moins abondante que la seconde.

Nous avons à signaler une relation qui paraît assez générale : c'est que, dans les plantes de la même famille, celles

qui renferment une grande quantité de chlore sont ordinairement un peu moins riches en magnésie que les autres; ainsi les *Ficaria ranunculoides, Stellaria media, Trifolium pratense* (sur un sol calcaire), *Eryngium maritimum, Galium cruciata, Dipsacus sylvestris, Solanum tuberosum, Primula acaulis, Hyacinthus non scriptus, Luzula maxima,* dont les cendres renferment de 13 à 21 pour 100 de chlore, contiennent notablement moins de magnésie que les autres espèces des mêmes familles, qui sont bien plus pauvres en chlore; de même l'ensemble des Crucifères est riche en chlore et pauvre en magnésie. Nous citons cette relation, qui ne souffre que peu d'exceptions, sans chercher à l'expliquer. Nous ferons observer, d'ailleurs, que les analyses qui nous ont fourni beaucoup de chlore se rapportaient assez ordinairement à des plantes qui croissent au bord des fossés comme les Joncs; telle est en effet la station de la plupart des espèces que nous venons de citer tout à l'heure comme s'étant montrées très-riches en chlore.

Quant à l'alumine et aux oxydes de fer et de manganèse, ces substances, qui ont été dosées ensemble, ne paraissent pas jouer un rôle aussi important que les autres principes minéraux dans la vie des plantes, et ne se trouvent ordinairement qu'en faible proportion : cependant, les analyses en ont fourni d'une manière trop constante pour que l'on pût conserver des doutes sur la présence de ces oxydes dans le tissu des végétaux (1). Il y en a habituellement de 2 à 4 pour 100 : quelques plantes en ont fourni de 6 à 8 p. 100; ainsi deux Légumineuses sous-frutescentes, une Composée et une Orchidée : l'*Euphorbia helioscopia* et le *Juncus conglomeratus* en ont donné environ 9 pour 100, et la

(1) Le prince de Salm-Horstmar a montré l'importance de l'oxyde de fer dans la végétation de l'avoine. Le manganèse serait utile quand il y a trop peu de fer. Dans la formation des fruits, la soude ne paraît pas pouvoir remplacer la potasse. (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXII, page 461, 1851; tome XXXV, page 54, 1852.)

Calluna vulgaris près de 13 pour 100. Au contraire, les Rosacées frutescentes et les Conifères contiennent une faible proportion de ces bases, savoir : de 0,77 à 1,60 pour 100.

D'ailleurs, comme il était facile de le prévoir, les plantes paraissent contenir un peu plus d'alumine et d'oxydes mangano-ferreux, quand elles ont végété sur des sols argilo-schisteux : c'est surtout sensible dans la famille des Amentacées, que nous citerons de préférence, vu que les engrais ou amendements doivent avoir moins d'influence sur la composition des principes minéraux des arbres qui forment ce groupe. Or, le *Quercus pedunculata* a fourni 4,71 d'alumine et d'oxydes mangano-ferreux sur un sol argilo-schisteux, et 0,41 sur un sol calcaire. Les moyennes fournies par les analyses des peupliers sont également dans le rapport de 2,99 à 0,88.

Notre tableau fait connaître les proportions relatives des parties solubles et des parties insolubles qu'ont fournies les cendres de chaque plante : les premières sont ordinairement les moins abondantes ; et, dans les plantes très-riches en chaux, comme les Amentacées, leur poids peut s'abaisser jusqu'à un dixième seulement de la masse totale ; tandis que dans les familles très-riches en alcalis, la quantité des parties solubles peut s'élever jusqu'aux 6 dixièmes de l'ensemble. D'ailleurs, comme la végétation des terrains argileux est notablement plus riche en alcalis que celle des terrains calcaires, il est clair que les plantes cueillies sur les premiers doivent contenir dans leurs cendres plus de parties solubles que celles récoltées sur les seconds.

Nous avons pensé qu'il y avait quelque intérêt à comparer les proportions d'oxygène contenues dans les bases minérales et dans les acides inorganiques (non compris l'acide carbonique). M. Liebig, adoptant une idée émise par Berzelius, a exprimé l'opinion qu'il doit exister des rapports constants entre ces quantités, et il a admis que dans les plantes les acides et les bases devaient se neutraliser ou

former des proportions atomiques équivalentes. Mais le chimiste allemand ajoutait lui-même que des acides et des bases organiques peuvent remplacer des acides et des bases de nature minérale, et réciproquement ; d'où il résulte que toute vérification de la loi qu'il a posée est impossible. Du reste, bien des plantes, notamment les Graminées, renferment de la silice libre, qui ne peut être dosée séparément dans l'analyse des cendres : d'ailleurs, le rapport entre les quantités d'oxygène des acides et des bases présente une certaine uniformité quand on compare des espèces de la même famille cueillies sur le même terrain ; mais il offre de grandes variations d'une famille à l'autre, ou bien quand on met en parallèle des plantes provenant de terrains différents. Les quantités d'oxygène que nous avons inscrites dans la colonne des acides se rapportent seulement aux acides sulfurique, phosphorique et silicique ; dans la détermination de l'oxygène des bases, nous n'avons pas tenu compte de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, qui, du reste, ne sont qu'en faible quantité. D'ailleurs, de la somme des quantités d'oxygène de la potasse, de la soude, de la chaux et de la magnésie, nous avons retranché une portion formant l'équivalent du chlore, attendu qu'une partie des métaux alcalins ou terreux se trouve à l'état de chlorure.

L'inspection des dernières colonnes du tableau montre que, dans la cendre des plantes provenant de sols calcaires, l'oxygène des bases se trouve habituellement en plus forte proportion que chez les végétaux cueillis sur des sols argileux (*voir* les familles des Crucifères, des Résédacées, Légumineuses, Liliacées et Amentacées) ; et même, dans ces familles, si l'on excepte la dernière, l'oxygène des bases est au-dessous de l'oxygène des acides quand le sol est argileux, et au-dessus quand il est calcaire. Si d'ailleurs nous ne considérons que la végétation des sols argileux, et c'est celle-là que nous avons admise comme normale, nous

voyons que, dans les Renonculacées, les Légumineuses frutescentes, les Rubiacées, Boraginées, Orchidées et Liliacées, la quantité d'oxygène des acides tend à se rapprocher de celle des bases, avec de légères différences dans un sens ou dans l'autre; qu'elle est notablement supérieure dans les Crucifères, les Résédacées, les Rosacées herbacées, les Composées, les Éricinées, les Personnées, les Labiées, les Euphorbiacées, les Joncées et les Cypéracées; et qu'elle est inférieure dans les Caryophyllées, les Crassulacées, les Ombellifères, les Dipsacées, les Polygonées, et dans toutes les plantes frutescentes et arborescentes. Ce dernier groupe n'offre aucune exception; et même, chez les arbres à fruit (Rosacées arborescentes), il y a six à huit fois plus d'oxygène dans les bases que dans les acides. Néanmoins, dans les familles que nous avons examinées, il y en a un plus grand nombre où l'oxygène des acides est en excès; et, dans plusieurs d'entre elles, les cendres sont de nature acide, même en faisant abstraction de l'acide carbonique. D'un autre côté, on ne peut admettre, vu la nature de ces plantes, qu'il s'y trouve des alcalis organiques pour saturer l'excès d'acide; mais on sait qu'il s'y trouve de la silice à l'état libre. D'ailleurs, c'est en général dans les familles où abonde la chaux que l'oxygène des bases l'emporte sur celui des acides minéraux, circonstance qui paraît liée à ce fait que le poids atomique du calcium est presque deux fois plus faible que celui du potassium; d'où il résulte que, pour un poids égal de chaux et de potasse, les quantités d'oxygène correspondant se trouvent dans les rapports de 28 à 17 ou 1,65 à 1. D'ailleurs, l'excès de l'oxygène des bases dans les plantes des terrains calcaires se trouve souvent augmenté dans une plus forte proportion; en effet, l'examen comparatif d'individus de la même espèce, provenant de sols argileux et de sols calcaires, prouve que, dans les premiers, l'excès des bases alcalines est ordinairement moindre que l'excès des bases terreuses dans les seconds; ceux-ci doivent

donc renfermer une proportion moindre d'acides minéraux. C'est ce qui a lieu, en effet; et, par suite, il doit s'y trouver une proportion plus grande d'acide carbonique ou d'acides organiques; ainsi, la chaux exerce sur la végétation une influence particulière, non-seulement par la faculté qu'elle possède à un très-haut degré de se substituer aux alcalis, mais encore en provoquant la formation des acides végétaux, conclusion d'accord avec ce principe de chimie que les bases engendrent les acides.

Nous avons essayé de réunir dans un tableau synoptique les principaux traits relatifs à la distribution des principes minéraux dans les diverses familles de plantes que nous avons examinées, et qui sont les plus importantes parmi celles qui croissent spontanément sur le sol de la France. Dans ces rapprochements, nous avons considéré spécialement la composition des végétaux provenant de terrains non calcaires; car, dans les cendres des plantes qui croissent au-dessus de formations calcaires, la chaux est toujours en grand excès, comme le prouvent nos analyses, et la prédominance de cette base masque les relations qu'il est intéressant de connaître. Dans les sols argileux, les éléments solubles et susceptibles d'être absorbés par les spongioles des plantes offrent des proportions relatives beaucoup moins différentes que dans les terrains calcaires; par suite les circonstances sont plus propres à faire ressortir la faculté que possède chaque groupe végétal de s'assimiler certains principes plutôt que d'autres. Il faut remarquer aussi que la séve qui circule à l'intérieur des plantes est beaucoup plus chargée de bicarbonate de chaux, lorsqu'elle a été fournie par un terrain calcaire; or, comme, dans l'incinération, les éléments de la séve dont sont gorgées les plantes viennent s'ajouter à ceux qui sont déjà fixés dans les organes, il en résulte une cause d'anomalie ou de perturbation d'autant plus puissante, que cette séve contient en plus grande abondance un principe particulier.

En formant le tableau qui suit, nous avons conservé les grandes divisions établies par de Jussieu et de Candolle dans le règne végétal; mais il a fallu mettre à part les arbrisseaux et les arbres, de même que nous l'avons fait dans le tableau général des analyses. Toutefois, nous n'avons pas séparé les Légumineuses sous-frutescentes et les bruyères dont la tige est aussi sublignеuse, d'avec les plantes herbacées, parce qu'elles s'y rattachent d'une manière évidente par l'ensemble de la composition de leurs cendres, et notamment par leur richesse en silice et leur médiocre teneur en chaux, tandis que la pauvreté en silice et l'abondance de la chaux sont les caractères distinctifs des plantes arborescentes. On peut observer, d'ailleurs, que, malgré leur similitude avec des arbrisseaux, les Légumineuses sous-frutescentes n'ont pas le même tissu que les véritables arbrisseaux, tels que les rosiers, les ronces, etc., que plusieurs de ces plantes sont susceptibles de servir de fourrage, et même que l'une d'elles, l'*Ulex europæus*, est cultivée à cet effet.

Nous avons pris pour termes moyens de richesse les proportions relatives des divers éléments inorganiques dans la majorité des végétaux herbacés, c'est-à-dire, nous avons considéré, comme représentant une richesse moyenne, les quantités suivantes exprimées en centièmes du poids total des cendres, déduction faite de l'acide carbonique, savoir : 6 à 8 pour 100 de chlore, 3 à 5 d'acide sulfurique, 6 à 8 d'acide phosphorique, 12 à 14 de silice, 20 à 25 de potasse, 5 à 7 de soude, 20 à 25 de chaux, 7 à 9 de magnésie, enfin 3 à 4 d'alumine, d'oxyde de fer et de manganèse.

Voyez le tableau synoptique, page 297.

Parmi les relations que présente ce tableau synoptique, il en est qui ne sont pas bien tranchées, et qui sont susceptibles d'être modifiées par des recherches ultérieures; néanmoins, malgré l'imperfection de cet essai, il a l'avantage de résumer les principaux rapports qui lient les diverses fa-

milles, envisagées sous le point de vue de la répartition des éléments inorganiques. Sans insister davantage sur ces rapports, nous allons ajouter quelques remarques concernant les végétaux sous-frutescents, frutescents et arborescents. Nous signalerons la richesse en acide phosphorique et en magnésie des Légumineuses sous-frutescentes; elle est d'autant plus remarquable, que ces plantes habitent, en général, des terrains qu'on laisse en friche, en jachère ou pâture. Les Légumineuses herbacées sont plus pauvres en acide phosphorique et en magnésie, mais elles sont plus riches en chaux. On sait que les ajoncs croissent spontanément sur les sols argilo-sableux, et qu'ils s'y multiplient concurremment avec les bruyères, de manière à en expulser les autres plantes. On les emploie comme fourrage dans l'ouest de la France. Mais le trèfle et les autres Légumineuses herbacées, qui forment les prairies artificielles, sont plus riches en chaux, et ont besoin, pour prospérer, d'un sol moins dépourvu de cette base que ne l'est en général celui de la Bretagne; aussi est-il difficile de les cultiver avec succès, si l'on n'ajoute pas d'amendement calcaire; on remarque aussi combien est riche en chaux le sainfoin qui n'est cultivé que sur les sols calcaires.

De toutes les familles de végétaux que nous avons examinées, celle que nous avons trouvée la plus riche en acide phosphorique et en magnésie est celle des Rosacées frutescentes; elle l'emporte, sous ce rapport, sur toutes les plantes herbacées, de même que sur les arbres et les autres arbrisseaux. Les cendres de cette famille renferment quatre à cinq fois plus d'acide phosphorique que celles des Rosacées arborescentes; elles sont aussi beaucoup plus riches en potasse et en magnésie; par contre, elles sont plus pauvres en chaux. La vigne (*Vitis vinifera*), qui est un arbrisseau sarmenteux de la famille des Ampélidées, se rapproche des Rosacées frutescentes par sa richesse en acide phosphorique et en potasse.

Le *Robinia pseudo-acacia*, vulgairement nommé Acacia, bel arbre de la famille des Légumineuses papillionacées, nous a paru intermédiaire par sa composition entre les Rosacées arborescentes et les Amentacées; mais il semble se rapprocher davantage de ces dernières par sa teneur en acide phosphorique, en silice, en bases alcalines et terreuses. Il est assez remarquable de trouver dans les Amentacées deux à trois fois plus d'acide phosphorique que dans les arbres à fruit; ainsi cet élément si nécessaire à la vie des plantes est enlevé au sol en moindre quantité par les arbres à fruit de nos vergers que par ceux qui forment les forêts, et que l'on cultive au bord des champs. Les Conifères nous ont paru être un peu plus riches en chlore, en silice et en alcalis, que les Amentacées, mais un peu plus pauvres en acide phosphorique et en magnésie.

Parmi les plantes que nous avons analysées, il en est plusieurs qui ont été cueillies sur le même champ et dans le même mode de station; alors il y a quelque intérêt à comparer la manière dont s'y trouvent répartis les principes minéraux. Prenons pour exemples l'*Æthusa cynapium*, le *Stachys arvensis* et le *Clinopodium vulgare* que nous avons récoltés dans un champ de froment, au nord de Trebœuf, sur du schiste argileux; nous voyons dans les cendres de ces trois plantes les quantités de chlore varier de 2,63 à 6,73; d'acide sulfurique de 3,77 à 5,77; d'acide phosphorique de 4,59 à 11,88; de silice de 13,14 à 24,46; de potasse de 15,19 à 31,12; de soude de 1,76 à 5,50; de chaux de 18,64 à 32,88, et de magnésie de 5,13 à 11,36. L'oxygène des acides est constamment en excès sur celui des bases, mais de quantités qui varient de 0,41 à 6,38. Des différences non moindres résulteraient de la comparaison de la *Scabiosa arvensis*, de l'*Euphrasia odontites* et du *Galeopsis ochroleuca*, qui ont aussi été récoltés dans un champ de froment, au nord de Pancé, sur un sol argilo-schisteux; on y voit même la quantité de silice s'élever à

39,79 dans l'*Euphrasia odontites* et s'abaisser à 7,87 dans la *Scabiosa arvensis*. Ainsi des plantes cueillies sur le même terrain, et à très-peu de distance les unes des autres, manifestent avec évidence la faculté de choisir et de fixer parmi les principes contenus dans le sol et entraînés dans le courant de la séve, ceux qui conviennent particulièrement à chacune d'elles. Néanmoins, il est présumable que l'énorme teneur en silice de l'*Euphrasia odontites* est un fait accidentel; et il semble d'après cela que, même pour des plantes croissant sur le même terrain, dans la même station et à quelques mètres de distance, les conditions extérieures qui influent sur le dépôt des principes minéraux dans le tissu du végétal ne sont réellement pas identiques.

En résumé, nous avons vu chacun des principes minéraux, basiques ou acides, qui entrent dans l'organisation du tissu de plantes, se répartir inégalement dans les divers groupes du règne végétal : les irrégularités provenant de circonstances accidentelles ne nous ont pas empêchés d'arriver à des relations générales, dont quelques-unes paraissent susceptibles d'être utilisées dans l'agriculture; car, en cherchant à activer le développement des plantes utiles, on doit tâcher de fournir au sol, non-seulement des matières azotées, mais encore les principes minéraux qui s'y trouvent en faible proportion, et surtout ceux dont ne peuvent se passer les végétaux que l'on cultive. Nous avons, d'ailleurs, mis en évidence l'influence utile de la chaux, non-seulement en faisant voir dans quelles proportions elle peut se substituer aux alcalis, mais encore en montrant qu'elle provoque la formation des acides organiques; car, dans les plantes où abonde cette base, il y a une plus faible proportion d'acides minéraux, et par suite une plus grande quantité d'acides organiques.

Nous avons constaté que, malgré l'analogie de structure du tissu ligneux dans les diverses familles de plantes frutescentes et arborescentes, il y a cependant des différences

notables dans les proportions des principes minéraux qu'elles renferment. Contrairement à ce qu'on aurait pu supposer d'après l'état sublignеux de leur tige, nous avons reconnu que, par l'ensemble de leur composition, les Légumineuses sous-frutescentes et les Ericinées se rattachent aux plantes herbacées; et que, dans les bruyères comme dans les Graminées et les Cypéracées, la consistance du tissu paraît liée à l'abondance de la silice qui contraste avec la pauvreté en chaux. Il en est tout autrement des Rosacées frutescentes qui, par leur pauvreté en chlore et en silice, ainsi que par leur richesse en chaux, sont inséparables des arbres.

Nous avons vu se manifester de la manière la plus évidente l'influence de la nature du sol sur la végétation; ainsi, quand les plantes croissent sur des terrains argileux, elles renferment, en général, plus d'acides sulfurique, phosphorique et silicique, plus de potasse, de magnésie, d'alumine, d'oxydes de fer et de manganèse; quand elles végètent sur des sols calcaires, elles contiennent plus d'acides organiques, un peu plus de soude; et surtout, elles se distinguent éminemment par la prédominance de la chaux, qui y entre presque toujours pour plus d'un tiers, et quelquefois pour plus de la moitié du poids total de la cendre dans les plantes herbacées, et pour plus des deux tiers dans les arbres, si l'on fait abstraction de l'acide carbonique. La chaux joue donc, dans l'organisation de ces plantes, un rôle non moins important que la soude chez certaines plantes marines; elle donne à la composition de leurs cendres un caractère spécial : sans vouloir contester l'influence des propriétés physiques des terrains calcaires, nous avons fait voir qu'il était irrationnel de refuser à la chaux, qui contribue si puissamment à la fertilité du sol, une action chimique sur la distribution des végétaux sauvages à la surface des différents terrains.

En terminant, nous ajouterons encore une observation,

c'est que le mode de station des plantes paraît influer d'une manière sensible sur les proportions relatives des principes minéraux qu'elles s'assimilent; ainsi, en mettant de côté les Crucifères, qui constituent une famille riche en chlore, et dans laquelle il y a un certain nombre d'espèces propres aux bords salés de la mer, l'abondance des chlorures se fait plus particulièrement remarquer chez les plantes qui croissent aux bords des champs, dans les haies ou les fossés, tandis que la présence d'une quantité plus ou moins considérable d'acide phosphorique s'observe plus ordinairement chez les plantes qui croissent au milieu des moissons. D'ailleurs, l'abondance de l'acide phosphorique n'est pas exclusivement propre à ces plantes, car nous l'avons signalée chez les Amentacées, chez les Rosacées frutescentes, chez les Légumineuses sous-frutescentes, chez les Composées, etc., lors même que ces végétaux ont été cueillis aux bords des champs.

RECHERCHES SUR LES RELATIONS DES COURANTS INDUITS ET DU POUVOIR MÉCANIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ;

Par M. Ch. MATTEUCCI.

J'avais espéré, lorsque j'ai entrepris, il y déjà longtemps, ces recherches, de réussir à trouver un cas qui m'aurait permis de déterminer rigoureusement, avec un moteur électro-magnétique, l'équivalent mécanique de la chaleur. Ce cas, que je n'ai eu aucune peine à réaliser, consiste dans la diminution du travail mécanique de ce moteur, lorsqu'en fermant une seconde spirale formée autour des électro-aimants, on oblige le courant de la pile à développer des courants induits et par conséquent de la chaleur.

Je crois aujourd'hui que ce cas n'est pas tout à fait si

simple que je l'avais cru d'abord, et je dois craindre qu'il ne pourrait pas le devenir même en opérant avec des appareils d'une exactitude et d'une constance dans la manière d'agir qui sont très-difficiles à réaliser en pratique. Néanmoins, je ne doute pas que les résultats auxquels je suis parvenu, après une longue série d'expériences, auront quelque intérêt pour la science, et qu'ils pourront aider les savants, tels que MM. Favre, Leroux et Soret, dans les études qu'ils poursuivent sur ce sujet avec un zèle digne des plus grands éloges.

Dans la première partie de ces recherches, j'ai étudié l'influence des *extra-courants* sur les produits électrolytiques et sur l'action électro-magnétique d'un courant qui parcourt la spirale d'un électro-aimant et qui est interrompu par le mouvement plus ou moins rapide d'un commutateur. Cette influence existe nécessairement dans tout moteur électro-magnétique, et doit intervenir dans la détermination de l'action chimique à laquelle on rapporte la chaleur totale développée et le travail de la machine. Mon appareil consistait en une pile formée tantôt de 5 éléments de Grove et tantôt de 10 éléments de Daniell, en deux bobines à deux fils bien isolés entre eux qui forment un gros électro-aimant dont le cylindre de fer pèse 100 kilogrammes, et enfin en un commutateur à six dents de platine pareil à celui-ci qui est monté sur l'axe d'un petit moteur électro-magnétique de Froment auquel j'avais rétiré les électro-aimants.

Je fais tourner l'axe du commutateur à l'aide d'un gros mouvement d'horlogerie qui marche par la chute d'un poids; je communique des vitesses différentes à cet axe avec des poids variables, et je mesure ces vitesses avec un chronomètre et un compteur semblable à celui de la sirène. J'ai dans le circuit une boussole de sinus ou un galvanomètre avec un circuit dérivé et un voltamètre. On conçoit facilement, après cette description, qu'en faisant tourner le commutateur pendant un certain temps avec une vitesse

Tableau A.

...E.	...MA-...ÉSIE.	ALUMINE, oxydes de fer et de manganèse.	PARTIES		ALCALIS (potasse et soude).	BASES alcalino-terreuses (chaux et magnésie.)	QUANTITÉS d'oxygène		EXCÈS d'oxygène	
			Solubles	Insolubles.			des acides.	des bases.	des acides.	des bases.
...s.	6,78	3,38	27,31	72,69	38,83	32,68	10,98	16,01	"	5,03
...acés.)	4,75	3,58	39,35	60,65	39,70	24,21	13,87	13,38	0,49	"
	3,86	3,03	52,12	47,88	41,35	14,44	14,89	9,62	5,27	"
	5,13	3,33	39,59	60,41	39,96	23,77	12,98	13,00	0,24	"
...bacés.)	5,37	1,65	30,09	69,91	17,64	34,90	23,18	12,30	10,88	"
	11,20	4,88	26,74	73,26	20,83	34,66	17,03	13,29	3,74	"
	18,02	5,47	29,00	71,00	25,[illegible]4	38,51	14,14	17,07	"	2,93
	11,53	4,00	28,61	71,39	21,23	36,02	18,11	14,22	3,89	"
	2,58	1,40	17,00	83,00	13,82	67,79	8,18	21,57	"	13,39
...acés.)	4,22	1,94	16,26	83,74	14,70	58,21	11,12	20,52	"	9,40
	3,40	1,67	16,63	83,37	14,26	63,00	9,65	21,04	"	11,39
	11,36	2,17	25,87	74,13	20,65	33,03	17,01	16,60	0,41	"
...acés.)	6,66	3,54	31,70	68,30	29,16	42,48	12,21	17,68	"	5,47
	6,93	0,72	49,22	50,78	36,96	36,44	10,02	16,69	"	6,67
	8,31	2,14	35,60	64,40	28,92	37,34	13,08	16,99	"	3,91
	6,34	0,75	50,00	50,00	39,48	28,86	6,29	11,92	"	5,63
	6,32	1,60	40,15	59,85	30,21	34,53	15,25	15,36	"	0,11
...cés.)	8,68	2,67	33,12	66,88	30,66	30,86	14,79	13,73	1,06	"
	4,61	1,03	27,27	72,73	31,85	31,21	12,40	12,80	"	0,[illegible]0
	6,53	1,77	33,51	66,48	30,90	32,20	14,14	13,96	0,18	"

...tuées *Chimie et de Physique,* 3e série, tome LIV, page 297. (Novembre 1858.)

Tableau B.

		LU- INE, xydes fer et man- nèse.	PARTIES		ALCALIS (potasse et soude).	BASES alcalino-terreuses (chaux et magnésie.)	QUANTITÉS d'oxygène		EXCÈS d'oxygène	
			Solubles	Insolubles.			des acides.	des bases.	des acides.	des bases.
	Dipsa	0,29	48,64	51,36	41,56	29,41	8,63	14,56	"	5,93
és).	Scabi	1,94	"	"	41,76	32,75	9,75	19,06	"	9,31
		1,61	54,34	45,60	44,82	25,68	10,40	14,39	"	3,99
	Lysim									
		5,05	31,14	68,86	24,11	24,82	20,34	10,21	10,13	"
		2,95	48,24	51,73	37,40	22,82	12,77	11,47	1,30	"
	Rume	1,44	40,88	59,12	35,02	39,96	10,78	17,33	"	6,55
ès).	Polyg									
		1,06	36,44	63,56	30,64	49,46	7,48	22,38	"	14,90
		1,25	38,66	61,34	32,83	44,71	9,13	19,85	"	10,72
		0,74	44,69	55,31	31,73	31,64	10,88	12,29	"	1,41
	Eupho									
s).		8,76	37,35	62,65	27,39	20,53	19,82	9,81	10,01	"
		3,66	37,73	62,27	30,11	30,66	16,85	13,56	3,29	"
	Mercu									
		4,44	32,00	68,00	27,27	40,86	12,29	16,53	"	4,24
		5,62	35,69	64,30	28,26	30,68	16,32	13,30	3,02	"
	Orchis.	6,11	27,20	72,80	30,72	29,24	16,29	13,41	2,88	"
is)		4,43	30,40	69,60	32,64	27,35	14,96	12,76	2,20	"
		2,59	27,75	72,25	31,8	33,16	14,12	16,83	"	2,71
		4,39	28,45	71,55	31,73	29,92	15,12	14,33	0,79	"

Tableau C.

GENRE	PARTIES Solubles	PARTIES Insolubles.	ALCALIS (potasse et soude).	BASES alcalino-terreuses (chaux et magnésie.)	QUANTITÉS d'oxygène des acides.	QUANTITÉS d'oxygène des bases.	EXCÈS d'oxygène des acides.	EXCÈS d'oxygène des bases.
…acinthus.								
…ium.	53,23	46,77	32,58	16,53	15,32	7,58	7,74	"
	60,22	39,78	44,43	15,14	12,55	9,16	3,39	"
…ina	19,00	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	"	[illegible]
…us.								
	29,55	70,45	26,18	47,94	11,93	18,96	"	7,03
…ix.								
	16,00	84,00	16,98	60,90	10,35	21,38	"	11,03
…ulus.								
…ulus.	20,50	79,50	18,00	61,67	10,37	21,66	"	11,29
…ulus.	15,00	85,00	16,90	64,21	8,90	22,39	"	13,49
	11,00	89,00	12,90	56,76	14,05	19,16	"	5,11
	15,50	84,50	15,93	60,88	11,10	21,07	"	9,96
…ulus.								
…ulus.	10,54	89,46	10,69	76,09	7,10	24,01	"	16,94
	7,00	93,00	13,44	69,73	8,43	22,53	"	16,10
	8,77	91,23	12,06	72,91	7,76	23,28	"	16,52
…rcus.								
…rcus.	17,00	83,00	19,83	61,46	7,76	21,69	"	13,93
	14,77	85,23	13,78	75,11	5,80	24,48	"	18,68
…us.	27,56	72,44	23,33	51,86	13,06	19,60	"	6,54
…us.								
…us ou Picea	15,80	84,20	18,85	65,10	7,46	21,78	"	14,32
	17,20	82,80	18,49	61,08	8,96	20,55	"	11,59
	16,50	83,50	18,67	63,09	8,21	21,16	"	12,95

pales familles calcaires. Tableau D.

hes en silice...			
ce............	sphorique.		
ilice...........			
....	..	Riches en chaux.	
		Assez riches en magnésie.	
		Riches en chaux et en acide sulfurique.	
ce............	n	Très-riches en chaux.	
....			
ice..........			

uniforme, j'obtiens dans le circuit un certain nombre de passages et d'interruptions du courant, et qu'en variant le poids ces interruptions sont plus ou moins rapprochées entre elles. En tenant le circuit fermé avant et après chaque expérience, je m'assure de la constance du courant dont les petites variations sont corrigées avec un rhéostat. Il ne s'agit plus, pour connaître l'influence des extra-courants induits, que de répéter les mêmes expériences, tantôt en ayant les bobines du gros électro-aimant dans le circuit, et tantôt en substituant aux bobines un fil de laiton de la même résistance.

Pour m'assurer de l'exactitude de cette manière d'opérer, j'ai commencé par une série d'expériences dans lesquelles le circuit de 10 éléments de Daniell restait fermé pour un certain temps; la force du courant était mesurée avec la boussole des sinus, et en même temps je recueillais le cuivre déposé sur les lames de platine des éléments et les produits de l'électrolysation en trois voltamètres distincts, c'est-à-dire l'hydrogène de l'eau, le cuivre et l'argent obtenus dans les dissolutions neutres de sulfate de cuivre et de nitrate d'argent. Les résultats de ces expériences, qu'il est inutile de rapporter, correspondaient rigoureusement à la loi de Faraday. J'ai alors exécuté les expériences avec le courant interrompu avec trois vitesses différentes du commutateur; la vitesse moindre (A) était de 200 tours en 39 secondes, la seconde vitesse (B) de 200 tours en 26 secondes, la plus grande (C) de 200 tours en 13 secondes. En faisant, dans chaque expérience, tomber le poids le même nombre de fois de la même hauteur, la durée entière de chaque expérience a été à peu près la même. Dans les expériences avec les bobines, j'ai dû supprimer les voltamètres à sulfate de cuivre et à nitrate d'argent, à cause de l'affaiblissement trop grand du courant. Dans les tableaux suivants, j'ai réuni les résultats de mes expériences en donnant les intensités du courant, les poids du cuivre déposé sur les lames de platine

de la pile, l'hydrogène obtenu dans le voltamètre et l'hydrogène calculé sur les poids du cuivre.

VITESSE.	DURÉE de l'expérience.	INTENSITÉ du courant.	POIDS DU CUIVRE déposé sur les dix lames de platine de la pile.	HYDROGÈNE du voltamètre à 0 degré et 760 millimètres.	HYDROGÈNE calculé sur le poids du cuivre.
Courant interrompu sans les bobines dans le circuit.					
			gr	cc	cc
C	539″	0,0834	0,240	8,5624	8,4936
B	1026	0,0886	0,480	17,1815	16,9272
A	1514	0,0834	0,660	23,9467	23,2750
Courant interrompu avec les bobines de l'électro-aimant dans le circuit.					
			gr	cc	cc
C	602″	0,0256	0,120	3,7733	4,2318
B	1013	0,0503	0,265	8,3852	9,3453
A	1452	0,0523	0,420	14,2125	14,8114
Courant interrompu avec les bobines de l'électro-aimant et avec les bobines induites fermées.					
			gr	cc	cc
C	507″	0,0625	0,207	6,0338	7,2990
B	1257	0,0785	0,584	19,5146	18,8316

Je rapporterai encore deux expériences tentées avec le même appareil, en employant le courant plus fort d'une pile de 5 éléments de Grove, et dans lesquelles je m'étais proposé de déterminer le poids du zinc dissous; mais à cause de la durée trop longue de chaque expérience, puisqu'il faut remonter le poids qui fait aller la machine, je n'ai pas obtenu pour le zinc dissous toute la régularité que j'aurais désirée.

Courant interrompu sans les bobines dans le circuit.			
VITESSE.	DURÉE de l'expérience.	DÉVIATION du galvanomètre.	HYDROGÈNE du voltamètre.
A	1434″	17°,3	50cc,30
Idem avec les bobines de l'électro-aimant dans le circuit.			
A	1529″	4°,5	13cc,80
Idem avec les bobines induites fermées.			
A	1570″	13°,0	42cc,80

En examinant les nombres que nous avons rapportés, on tire facilement les conclusions suivantes :

1°. Dans les expériences faites sans les bobines de l'électro-aimant dans le circuit, la force électro-magnétique du courant est approximativement la même, quel que soit le nombre des interruptions, tandis que les quantités des produits électrolytiques sont proportionnelles à la durée de l'expérience; mes résultats, d'accord avec les lois des courants électriques en général, font voir une petite différence entre l'hydrogène du voltamètre et celui calculé sur le poids du cuivre, qui, par sa constance, ne paraît pas être due à une erreur d'expérience.

2°. Lorsque les bobines de l'électro-aimant entrent dans le circuit, la force électro-magnétique du même courant et les produits électrolytiques deviennent beaucoup moindres, et cela proportionnellement à la vitesse de rotation du commutateur ou au nombre des interruptions dans un temps donné. En comparant les résultats obtenus avec les mêmes vitesses du commutateur avec et sans bobines, on

trouve que la force électro-magnétique souffre une diminution plus grande que son action électrolytique, et que ces différences sont d'autant plus marquées, que la vitesse de rotation du commutateur est plus grande.

3°. Avec les bobines dans le circuit, la quantité d'hydrogène du voltamètre n'est plus équivalente à la quantité de cuivre déposée sur les lames de platine de la pile; l'hydrogène obtenu est d'autant moindre, que le nombre des interruptions du circuit est plus grand. Les quantités de zinc qui sont dissoutes dans les mêmes expériences conduisent à la même conséquence.

4°. En tenant fermé le circuit des bobines induites, la force électro-magnétique et les produits électrolytiques augmentent, et à mesure qu'on diminue la vitesse de rotation du commutateur, le courant tend à se rapprocher du courant obtenu dans le circuit sans les bobines (1).

Je ne pouvais pas me proposer dans ce travail d'analyser convenablement l'origine des faits que j'ai décrits; toutefois il ne me paraît pas douteux que l'extra-courant négatif ne pouvant pas être neutralisé par l'extra-courant positif qui a lieu à l'ouverture du circuit, son action doit rester prévalente; avec les bobines induites fermées, les courants induits dans leur circuit et les extra-courants tendent à s'affaiblir par leur action inductrice, ce qui rétablit en partie la force du courant de la pile. Il s'agit de concevoir comment l'extra-courant négatif produit la diminution du courant principal. Faut-il admettre que ces deux courants se superposent sans s'altérer, ou bien qu'ils circulent de l'un à la suite de l'autre, ou qu'en se superposant ils se neutralisent sur la partie seule du circuit où ils se trouvent réunis? Ce n'est qu'avec de nouvelles recherches qu'on pourra répondre à ces questions : je me borne ici à

---

(1) Déjà en 1854 (*Cours sur l'Induction*, pages 11 et 31) j'avais signalé ce résultat et rapporté les nombres obtenus dans une expérience.

remarquer que dans l'hydrogène obtenu dans le circuit comprenant les bobines on trouve constamment une certaine quantité d'oxygène qui n'existe pas dans l'hydrogène obtenu dans le circuit sans bobines, et que pour augmenter la quantité de ce gaz il faut augmenter la vitesse de rotation du commutateur, et employer pour électrodes des voltamètres de fils au lieu de lames de platine. Notons encore que la quantité d'hydrogène n'est plus équivalente à la quantité de cuivre, et que cette différence ne peut être attribuée qu'à la recomposition, signalée depuis longtemps par M. de la Rive, des deux gaz de l'eau en présence du platine, comme il arrive des produits électrolytiques d'un circuit induit fermé. Pour déterminer avec exactitude la quantité d'action chimique qui a lieu dans une expérience faite avec un moteur électro-magnétique, il faut donc employer un voltamètre à sulfate de cuivre plutôt qu'un voltamètre à eau, et n'opérer jamais qu'avec des faibles vitesses de rotation du commutateur. Parmi les conséquences des résultats que j'ai rapportés, on doit noter l'explication d'un fait qui est contraire aux vues généralement admises sur les moteurs électro-magnétiques. Lorsqu'on a un de ces moteurs en action, c'est-à-dire avec l'axe qui porte les armatures en rotation, au moment où on fait produire à ce moteur un certain travail mécanique, soulever un poids, par exemple, ou exercer un frottement, on voit augmenter la déviation de l'aiguille du galvanomètre, ce qui provient immédiatement de la rotation plus lente du commutateur. On fait facilement cette expérience en ayant la machine en action pour soulever un poids : lorsque l'aiguille du galvanomètre est fixée, si on coupe le fil qui soutient le poids, la rotation du commutateur devient beaucoup plus rapide et l'aiguille descend immédiatement de 15 ou 20 degrés. Ce résultat aurait été le même si, par une force ajoutée à la machine, on avait fait tourner le commutateur avec la même vitesse qu'il a acquise, le poids étant enlevé. De même

on peut comprendre comment, dans la troisième partie des belles expériences de M. Favre, la chaleur passe d'un calorimètre à l'autre, suivant que par la vitesse différente de rotation de la machine il y a plus ou moins d'extra-courants développés dans les bobines.

Dans la deuxième partie de ces recherches j'ai étudié, comme je l'ai dit d'abord, un cas présenté par un moteur électro-magnétique dont les électro-aimants sont formés de deux bobines superposées. Ces deux bobines doivent être construites avec deux fils de cuivre bien isolés entre eux, avec la soie et le vernis, entortillés ensemble et tournés dans le même sens. Voici l'expérience principale.

Je suppose de faire passer un courant dans une des spirales ou bobines; lorsque l'axe des armatures a pris une vitesse uniforme de rotation, on réunit les deux bouts de la seconde bobine, et au même moment on voit l'axe de la machine s'arrêter ou ne tourner plus que très-lentement. En même temps les étincelles qui avaient lieu à chaque interruption du commutateur sont devenues à peine visibles. En ouvrant le circuit de la spirale induite, les étincelles reparaissent, et l'axe de la machine reprend sa vitesse primitive. On peut varier l'expérience en ayant adapté un tambour en bois à l'axe de la machine de manière à obtenir l'élévation d'un poids. Je suppose qu'on ait déterminé le poids que la machine peut élever avec une certaine vitesse lorsque la spirale induite est ouverte : au moment où cette spirale est fermée, il faut, pour faire tourner la machine avec la même vitesse, substituer un poids beaucoup plus petit au premier. En partant de ce résultat, on comprend facilement comment on doit faire l'expérience pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur. Il s'agit de mesurer le travail mécanique de la machine dans les deux cas, c'est-à-dire à spirale induite ouverte et à spirale induite fermée, et de comparer la différence des deux nombres à la quantité totale de la chaleur développée par les cou-

rants induits. Je supprime ici la description de toutes les particularités de l'expérience et des précautions que j'ai dû suivre; je me borne à ajouter qu'en variant mes expériences avec des calorimètres de dimensions et de matières différentes, en employant pour liquide tantôt l'eau pure, tantôt l'huile essentielle de térébenthine, le nombre des calories trouvées a été approximativement le même pour une certaine différence de travail mécanique. Le travail mécanique était déterminé en faisant soulever un poids de plomb à la hauteur de 200 mètres, ce que j'obtenais à l'aide d'un fil de soie de cette longueur étendu horizontalement en zigzag, et ayant de 10 en 10 mètres des anses du même fil à chacun desquels un même poids était attaché. Un aide placé à la hauteur de 10 mètres était chargé de couper l'anse et d'enlever le poids au moment où le poids suivant commençait à être soulevé. J'ai été en différentes expériences satisfait de cette manière d'opérer, avec laquelle j'ai pu parvenir, suivant la longueur du fil de platine contenu dans le calorimètre et la hauteur du poids, à obtenir des élévations de température de 1 jusqu'à 9 et 10 degrés centigrades.

Je ne puis m'empêcher de rapporter ici les nombres obtenus dans une expérience dans laquelle la différence des poids soulevés à spirale induite ouverte et à spirale induite fermée a été et a persisté à être la plus grande possible. L'expérience avec la spirale induite fermée a été répétée en substituant dans le petit calorimètre à l'huile essentielle de térébenthine de l'eau distillée, et le nombre des calories obtenues dans les deux cas a été à peu près le même, c'est-à-dire 12,586 avec l'huile de térébenthine et 13,329 avec l'eau. L'élévation de température produite dans le premier liquide par une longueur de $35^{mm},6$ de fil de platine de $0^{mm},12$ de section a été trouvé, de $4^{o},66$ centigrades, en faisant la correction du refroidissement avec la méthode et les formules connues. Le poids du cuivre séparé sur les lames de

platine de la pile dans les deux expériences, c'est-à-dire à spirale induite ouverte et à spirale induite fermée, a été le même. La résistance de la spirale induite entière étant équivalente à celle de 454 millimètres du même fil de platine, le nombre total de calories développées par la spirale induite a été 173,086. Une précaution essentielle dans ces expériences, c'est que le circuit de la spirale induite soit fermé après celui de la pile et lorsque la machine a déjà soulevé le poids de quelques mètres; sans cela la machine tournant à vide avec une plus grande vitesse, il y aurait des courants induits et par conséquent de la chaleur qui ne serait pas représentée par la différence du travail mécanique.

La machine à spirale induite ouverte a soulevé un poids de 473 grammes avec la vitesse de 58 secondes pour 10 mètres : la spirale induite étant fermée, le poids soulevé avec la même vitesse était réduit à 71 grammes. La différence de $0^{k},402$, multipliée par 189 mètres d'élévation, représente la différence cherchée, qui est égale $75^{k},98$, et qui doit être équivalente à 173,086 unités de chaleur. On tire de là, pour l'équivalent mécanique de la chaleur, le nombre 438,96, qui s'accorde suffisamment avec les nombres trouvés par d'autres observateurs et dans des conditions très-différentes. Si ce cas de transformation de travail en chaleur par l'intermédiaire de l'induction électrique eût été aussi simple que je l'avais cru d'abord, j'aurais pu regarder comme rigoureuse cette détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur; mais en répétant et variant mes expériences, j'ai bientôt trouvé que, soit par le dérangement inévitable du commutateur, soit par une cause d'imperfection inhérente à l'expérience, les nombres trouvés pour l'équivalent mécanique de la chaleur n'étaient pas aussi constants que je l'avais cru.

En général le dérangement du commutateur, qui se vérifie quelquefois après quelques minutes d'expérience, produit une diminution plus ou moins grande du travail

mécanique de la machine à spirale induite ouverte, et on n'est pas sûr de trouver, après avoir fini l'expérience avec la spirale induite fermée, le même travail mécanique à spirale ouverte qu'on avait d'abord. Cela fait que les nombres trouvés pour l'équivalent mécanique de la chaleur, quand ce dérangement a lieu, sont en général moindres que celui que j'ai donné.

Pour concevoir ces variations dans la marche de la machine qui dépendent de l'altération du commutateur, il faut se rappeler que la force d'une machine électro-magnétique dépend de la durée du contact et du moment de l'interruption du commutateur. Ainsi, pour obtenir la plus grande vitesse, il faut que le circuit s'ouvre au moment où l'armature qui est attirée arrive tout près de l'électro-aimant, ce qui fait que la machine peut se mouvoir indifféremment dans les deux sens suivant l'impulsion primitive. J'ai trouvé que dans cette position la diminution de la vitesse due à l'influence des courants induits est la moindre possible; 500 tours de l'axe se font en 20 secondes si la spirale induite est ouverte, et en 31 secondes si cette spirale est fermée. Cette différence augmente à mesure que par la position donnée au commutateur on laisse persister l'aimantation pour plus longtemps en présence de l'armature attirée, ce qui produit une diminution dans la force de la machine. J'ai pu de cette manière parvenir au maximum de la différence du travail mécanique à spirale induite ouverte et à spirale induite fermée. Cela nous aide à expliquer la manière d'agir des courants induits pour produire la diminution du travail mécanique de la machine. En effet, dans la position du commutateur qui donne la plus grande différence, on conçoit que pour peu que le contact et l'aimantation se prolongent, les armatures se fixent et la machine cesse de marcher. Or, l'action de la spirale induite fermée consiste nécessairement en deux effets qui tendent

à ralentir la désaimantation : le premier, c'est l'augmentation du courant de la pile et par conséquent la force magnétique plus grande et plus persistante des électro-aimants; le second effet de l'induction, c'est de neutraliser l'extra-courant négatif, qui certainement rend plus prompte la désaimantation.

Quant à la cause d'imperfection que je crois inhérente à cette méthode apparemment si simple pour la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur, je dois me borner à la signaler. Nous avons supposé que la chaleur des courants induits représente intégralement la différence du travail mécanique de la machine, suivant que la spirale induite est ouverte ou fermée et que rien n'est changé dans le circuit de la pile dans ces deux cas, pourvu que la vitesse de rotation de la machine reste la même. Mais nous savons que les étincelles qu'on a à l'interruption du commutateur disparaissent presque entièrement lorsque la spirale induite est fermée. Il faut encore remarquer qu'après avoir réglé les poids de manière à obtenir, à spirale induite ouverte et à spirale induite fermée, la même vitesse de rotation dans la machine, il reste néanmoins une différence très-petite mais constante dans les courants obtenus dans les deux cas. Cette différence, qu'on ne peut pas distinguer avec la boussole des sinus, ni avec les produits électrolytiques, et qui consiste dans la fraction d'un degré de la déviation de l'aiguille d'un galvanomètre dans lequel je fais passer un courant dérivé, nous dit que le courant obtenu avec la spirale induite fermée est plus que celui obtenu avec cette spirale ouverte. Pour enlever ces doutes et compléter mon expérience, il resterait donc à recueillir, dans des calorimètres distincts, la chaleur développée dans la pile et celle développée dans les spirales de la machine, et à faire cela dans les deux cas, c'est-à-dire à spirale induite ouverte et à spirale induite fermée. Il faut espérer que M. Favre, qui

a déjà montré tant d'habileté dans les recherches de calorimétrie, voudra bien poursuivre cette étude. Je ne puis achever cette communication sans remercier publiquement l'aide de la chaire de Physique de cette Université, M. Cocchi, de la coopération très-utile qu'il m'a prêtée dans ces expériences.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Réaction de l'Ammoniaque sur le Glyoxal;
par M. H. Debus (1).

Lorsque l'alcool s'oxyde à la température ordinaire sous l'influence de l'acide nitrique, il se forme, indépendamment de quelques autres substances, du glyoxal $C^2H^2O^2$ et de l'acide glyoxylique $C^2H^4O^4$ (2). Ayant continué l'étude de ces corps, je communique ici quelques-uns des nouveaux résultats que j'ai obtenus.

Une solution sirupeuse de glyoxal est chauffée de 60 à 70 degrés et mêlée avec trois fois son volume d'une solution concentrée et chaude d'ammoniaque. La liqueur se colore en brun foncé, une légère effervescence se produit et au bout de quelques minutes de petites aiguilles se séparent. Le mélange est exposé à une température de 60 à 70 degrés jusqu'à ce que la quantité de ces cristaux n'augmente plus. Après le refroidissement ils sont recueillis sur un filtre et lavés à l'eau froide. Ils constituent une base nouvelle que je nomme *glycosine*. Pour la purifier, on la dissout dans l'acide chlorhydrique très-étendu, on agite la solution

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 199 (nouvelle série, tome XXX), août 1858.

(2) $C = 12$. $H = 1$. $O = 16$.

avec du charbon animal et on filtre. L'ammoniaque, ajoutée par petites portions à la liqueur, en précipite la nouvelle base sous forme d'une poudre cristalline. Si cette poudre n'était pas tout à fait incolore, il faudrait recommencer le traitement qui vient d'être indiqué.

Ainsi préparée, la glycosine constitue une poudre légère, blanche, formée par de petits prismes striés et tronqués. Lorsqu'on la pulvérise, elle devient tellement électrique, que la majeure partie est projetée hors du mortier. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise sans fondre et sans laisser de résidu.

Exposée entre deux verres de montre à la chaleur d'un bain de sable, elle se sublime en magnifiques aiguilles. Elle est grasse au toucher, sans odeur et sans saveur. Dans l'eau froide elle est presque insoluble et la petite quantité qui se dissout dans l'eau bouillante se sépare presque en entier, par le refroidissement, en longues aiguilles. L'acide chlorhydrique et l'acide acétique la dissolvent avec la plus grande facilité. La solution chlorhydrique concentrée au bain-marie et abandonnée à elle-même donne de magnifiques cristaux d'un chlorhydrate. Ce sel, qui ressemble au sulfocyanure de potassium, possède les réactions suivantes :

Le nitrate d'argent y forme un précipité abondant, insoluble dans l'acide nitrique.

La potasse, l'ammoniaque, l'eau de chaux, précipitent la glycosine sous forme d'une poudre blanche cristalline.

L'oxalate d'ammoniaque donne un précipité cristallin d'oxalate de glycosine.

L'iodure de potassium et le chlorure ferrique ne donnent pas de précipité.

Le chlorure de cuivre donne un précipité vert, formé par des aiguilles concentriques.

Le sublimé donne un précipité cristallin et dense qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu.

La composition de la glycosine est exprimée par la for-

mule

$$C^6 H^6 Az^4.$$

Le sel double que le chlorhydrate forme avec le chlorure de platine renferme $C^6 H^6 Az^4, 2(HCl, PtCl^2)$. C'est une poudre cristalline d'un beau jaune, peu soluble dans l'eau froide. Une grande quantité d'eau paraît lui enlever du chlorure de platine.

La formation de la glycosine par l'ammoniaque et le glyoxal s'accomplit de la manière suivante :

$$\underbrace{3(C^2 H^2 O^2)}_{\text{Glyoxal.}} + 4 Az H^3 = \underbrace{C^6 H^6 Az^4}_{\text{Glycosine.}} + 6 H^2 O.$$

Le glyoxal possède, comme je l'ai montré il y a quelque temps, quelques-unes des propriétés caractéristiques des aldéhydes. L'action que l'ammoniaque exerce sur ce corps le rapproche aussi de cette classe de combinaisons. La formation de l'amarine, celle de l'acétonine avec l'acétone et l'ammoniaque, s'effectuent d'une manière analogue à la formation de la glycosine.

$$\underbrace{3(C^7 H^6 O)}_{\text{Hydrure de benzoyle}} + 2 Az H^3 = \underbrace{C^{21} H^{18} Az^2}_{\text{Amarine.}} + 3 H^2 O.$$

$$\underbrace{3(C^3 H^6 O)}_{\text{Acétone.}} + 2 Az H^3 = \underbrace{C^9 H^{18} Az^2}_{\text{Acétonine.}} + 3 H^2 O.$$

Dans tous les cas connus jusqu'ici, où, par la réaction de l'ammoniaque sur une aldéhyde ou sur le chlorure d'un radical alcoolique, un alcaloïde prend naissance, 1 ou 2 atomes d'ammoniaque seulement prennent part à la réaction. Dans le cas de la glycosine, au contraire, 4 atomes d'ammoniaque portent leur azote au nouvel alcaloïde. Ici une base renfermant 4 équivalents d'azote dérive directement de l'ammoniaque. Ce fait me semble digne de fixer l'attention des chimistes.

Il est probable que la constitution rationnelle de la gly-

cosine est exprimée par la formule

$$Az^4 \left\{ \begin{matrix} C^2\,H^2 \\ C^2\,H^2 \\ C^2\,H \end{matrix} \right\},$$

dans laquelle le groupe $C^2\,H^2$ équivaut à 4 atomes d'hydrogène. Un fait digne de remarque, c'est que souvent 3 équivalents d'une aldéhyde se condensent en une seule molécule. Je rappellerai à cet égard l'acétonine, le mésytilol, l'hydrobenzamide, la thialdine, et l'hydrosalicylamide.

Glyoxaline, $C^3\,H^4\,Az^2$. — Cette substance est contenue dans l'eau mère brune d'où les cristaux de glycosine se sont déposés. Pour l'obtenir, on évapore ces eaux mères à siccité à une douce chaleur. Il reste un résidu brun. On le mêle avec deux fois son volume d'une solution tiède et saturée d'acide oxalique. Bientôt il se dépose une quantité considérable de beaux cristaux, que l'on purifie par le charbon animal et par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Cette substance constitue l'oxalate d'une base nouvelle que je nomme *glyoxaline*.

L'oxalate acide de glyoxaline forme des prismes incolores, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide, de telle sorte qu'une solution saturée à chaud cristallise pendant le refroidissement. Chauffé sur la lame de platine, cet oxalate fond facilement et se volatilise en fumées blanches.

Il renferme $C^5\,H^6\,Az^2\,O^4$; l'acide oxalique $C^2\,H^2\,O^4$ y est combiné à une base $C^3\,H^4\,Az^2$. Pour isoler cette base, on ajoute de la craie à la solution de l'oxalate acide et on chauffe pendant quelque temps au bain-marie. Lorsque le dégagement de l'acide carbonique a cessé, on filtre et on évapore la liqueur filtrée au bain-marie. La glyoxaline finit par cristalliser.

Elle se dépose d'une solution sirupeuse en cristaux disposés en faisceaux concentriques. Elle est très-fusible,

exhale une faible odeur de poisson et se volatilise à une température élevée en répandant des fumées blanches épaisses. A l'air humide, elle tombe en déliquescence. L'eau la dissout facilement. La solution de glyoxaline brunit le papier de curcuma et bleuit le papier de tournesol rouge. Elle neutralise les acides énergiques, précipite les chlorures ferrique et cuivrique et le nitrate d'argent; l'hydrate de cuivre s'y dissout avec une belle couleur bleue. Elle ne précipite pas les sels de chaux.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution concentrée de chlorhydrate de glyoxaline, il se forme immédiatement un beau précipité jaune cristallin qui renferme $C^3H^4Az^2, HCl, PtCl^2$. Ce sel double, peu soluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'eau bouillante.

La solution brune d'où l'oxalate acide de glyoxaline se dépose renferme de l'acide formique.

Il résulte de ce qui précède que deux réactions s'accomplissent au contact du glyoxal et de l'ammoniaque.

$$1^o. \quad \underbrace{3(C^2H^2O^2)}_{\text{Glyoxal.}} + 4\,AzH^3 = \underbrace{Az^4\left\{\begin{matrix}C^2H^2\\C^2H^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Glycosine.}} + 6\,H^2O$$

$$2^o. \quad 2(C^2H^2O^2) + 2\,AzH^3 = \underbrace{C^3H^4Az^2}_{\text{Glycosine.}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Ac. formique.}} + 2\,H^2O.$$

La seconde réaction est en quelque sorte prédominante : il se forme plus de glyoxaline que de glycosine.

Je dois faire remarquer en terminant que par sa composition la glyoxaline serait un homologue de la sinnamine.

Sur l'Arbutine et ses métamorphoses; par M. A. Strecker (1).

Dans les feuilles de busserole (*Arctostaphylos Uva ursi*), M. Kawalier a trouvé en 1852 une substance cristalline et amère qu'il a nommée *arbutine* (2), et dont il a représenté la composition par la formule

$$C^{32}H^{22}O^{19} + 2HO.$$

M. Kawalier a observé que sous l'influence de l'émulsine l'arbutine se dédouble en glycose et en une autre substance cristalline, l'arctuvine, dont la composition a été représentée par la formule

$$C^{20}H^{10}O^{7}.$$

Il admet que ce dédoublement s'accomplit en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{32}H^{22}O^{19}}_{\text{Arbutine.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{7}}_{\text{Arctuvine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glycose.}}.$$

Les feuilles de busserole étant récoltées en grande quantité en Norwége, j'ai pu soumettre à un examen approfondi la matière amère qu'elles renferment. Pour en extraire l'arbutine, je les ai épuisées par l'eau bouillante, j'ai précipité la décoction par l'acétate de plomb basique, et j'ai fait passer à travers la liqueur filtrée un courant de gaz sulfhydrique. La solution évaporée a laissé déposer des cristaux qui ont été purifiés par une nouvelle cristallisation avec addition de charbon animal. Ces cristaux possèdent les propriétés indiquées par M. Kawalier.

Leur analyse m'a donné des nombres qui s'accordent suffisamment avec ceux qu'a donnés ce chimiste.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 228 (nouvelle série, tome XXXI), août 1858.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVIII, page 375.

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{24} H^{16} O^{14},$$

par laquelle je représente la composition de l'arbutine sèche. La substance cristallisée renferme 1 équivalent d'eau qui se dégage à 100 degrés.

Lorsqu'on fait bouillir l'arbutine avec de l'acide sulfurique étendu, on remarque à peine un changement dans la liqueur. Cependant elle est douée maintenant de la propriété de réduire les solutions de cuivre alcalines. Lorsqu'on l'agite avec de l'éther et qu'on évapore la solution éthérée, il reste des cristaux incolores, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ces cristaux sont l'*arctuvine*.

Un examen attentif de cette dernière substance m'a montré qu'elle était identique avec l'*hydroquinone*, substance que M. Wöhler a obtenue, comme on sait, par la distillation sèche de l'acide quinique. Les cristaux dont il s'agit sont fusibles et peuvent être sublimés en petites lamelles irisées. Leur solution n'est pas précipitée par l'acétate de plomb. Lorsque les liqueurs sont chaudes et concentrées, on obtient des cristaux, combinaison d'hydroquinone avec l'acétate de plomb, $C^{12} H^6 O^4$, $2 C^4 H^3 Pb O^4$. L'hydrogène sulfuré décompose la solution concentrée de cette combinaison, et l'on obtient des cristaux sulfurés qui, exposés à l'air, abandonnent de l'hydrogène sulfuré et laissent de l'hydroquinone. Avec le sesquichlorure de fer, l'arctuvine donne une liqueur brun foncé, d'où il se dépose au bout de peu de temps des cristaux verts ressemblant à la murexide et qui constituent l'hydroquinone verte. Lorsqu'on chauffe la substance en question avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, il se dégage de la quinone, qui se sublime en partie dans le tube.

Enfin l'analyse des cristaux a donné des résultats qui conduisent à la formule de l'hydroquinone $C^{12} H^6 O^4$.

Le dédoublement de l'arbutine en hydroquinone et en

glycose est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Arbutine.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinone.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glycose.}}.$$

D'après cela l'arbutine correspond à la salicine, dont le dédoublement en saligénine et en glycose s'effectue de la même manière :

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glycose.}}.$$

L'arbutine et la salicine ne diffèrent dans leurs formules que par C^2H^2; la même différence se montre entre l'hydroquinone et la saligénine. Comme on remarque d'un autre côté une certaine analogie entre les propriétés de ces substances, on peut se demander si elles ne sont pas respectivement homologues.

Que l'on prenne en effet l'hydroquinone et la saligénine comme points de départ pour deux séries de dérivés, les substances suivantes seront les termes correspondants dans ces deux séries :

Série de l'hydroquinone.

Arbutine.	$C^{24}H^{16}O^{14}$,
Hydroquinone.	$C^{12}H^{6}O^{4}$,
Hydroquinone chlorée.	$C^{12}H^{5}Cl\,O^{4}$,
Hydroquinone bichlorée.	$C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{4}$,
Hydroquinone trichlorée. . . .	$C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{4}$,
Quinone.	$C^{12}H^{4}O^{4}$,
Quinone chlorée.	$C^{12}H^{3}Cl\,O^{4}$.

Série de la saligénine.

Salicine.	$C^{26}H^{18}O^{14}$,
Saligénine.	$C^{14}H^{8}O^{4}$,
Saligénine chlorée.	$C^{14}H^{7}Cl\,O^{4}$,
Saligénine bichlorée.	$C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{4}$,
Saligénine trichlorée.	$C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}$,
Hydrure de salicyle.	$C^{14}H^{6}O^{4}$,
Chlorure de salicyle.	$C^{14}H^{5}Cl\,O^{4}$.

D'un autre côté, il existe dans les deux séries des termes qui n'ont point de correspondants, savoir :

Inconnu.......	$C^{12} H^4 O^6$	Acide salycilique.	$C^{14} H^6 O^6$
Inconnu.......	$C^{12} H^4 O^2$	Salirétine......	$C^{14} H^6 O^2$
Hydroquin. verte.	$C^{24} H^{10} O^8$	Inconnu.......	$C^{28} H^{14} O^8$
Ac. bichloroquin.	$C^{12} H^2 Cl^2 O^8$	Inconnu.......	$C^{14} H^4 Cl^2 O^8$

Malgré la concordance qui se manifeste entre les termes de ces deux séries, il est difficile d'admettre que l'homologie existe véritablement. On remarque en effet dans les propriétés de quelques termes correspondants des différences trop marquées pour qu'il soit permis de les considérer comme homologues. Ainsi l'hydrure de salicyle s'éloigne beaucoup de la quinone, quoique ces deux substances prennent naissance sous les mêmes influences, la première avec la saligénine, la seconde avec l'hydroquinone. Les agents réducteurs transforment de nouveau l'hydroquinone en quinone. On n'a pas encore cherché si dans les mêmes circonstance l'hydrure de salicyle se transformerait en saligénine. J'ai voulu tenter cette expérience. En traitant cet hydrure par un mélange d'alcool, d'acide chlorhydrique et de zinc, j'ai obtenu un corps identique par ses propriétés à la salirétine. Ainsi on peut admettre qu'en effet l'hydrogène naissant convertit l'hydrure de salicyle en saligénine, cette dernière substance se transformant en salirétine par l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique.

Préparation de l'Acide cyanique et de l'Ammélide avec l'urée; par M. Weltzien (1).

A une douce chaleur l'urée est vivement décomposée

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 219 (nouvelle série, tome XXXI), août 1858.

par l'acide phosphorique anhydre. On mêle dans un ballon des quantités équivalentes d'urée et d'acide phosphorique anhydre, et, après avoir mis le ballon en communication avec plusieurs tubes en U placés dans des mélanges réfrigérants, on chauffe doucement. Vers 40 degrés la réaction commence ordinairement, et la température s'élève rapidement à 130 ou 150 degrés. De l'acide cyanique se condense dans le premier tube, de la cyamélide dans le second. Une certaine quantité d'acide carbonique se dégage, emportant des vapeurs piquantes d'acide cyanique.

Deux réactions distinctes s'accomplissent au contact de l'urée et de l'acide phosphorique anhydre. La première donne naissance à de l'ammoniaque qui reste unie à l'acide phosphorique et à de l'acide cyanique qui se dégage.

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Urée.}} = Az\,H^3 + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide cyanique.}}.$$

Il se forme en même temps, comme produit accessoire, une petite quantité d'une substance cristallisable en prismes soyeux, plus soluble dans l'eau que l'acide cyanurique et ne renfermant pas d'eau de cristallisation comme cet acide.

La seconde réaction donne lieu à la formation de l'eau, à des corps appartenant au groupe de la cyanamine.

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{O}{}^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Urée}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^2\overset{\prime\prime}{Az} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Cyanamine.}} + H^2O^2.$$

Parmi ces corps je signale ici l'ammélide, que Gerhardt

a déjà mentionnée comme produit de décomposition de l'urée ; elle se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{3\,Az\left\{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^2{}''O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ H \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^2{}''O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ Az\left\{\begin{matrix} C^2{}''O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \\ C^2\ z \end{matrix}\right\}}_{\text{Ammélide.}} + 2\,AzH^3 + H^2O^2,$$

ou

$$\underbrace{3\,Az^2\left\{\begin{matrix} C^2{}''O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix} C^2O^2.H \\ C^2O^2\ H \\ C^2Az.H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Ammélide.}} + 2\,AzH^3 + H^2O^2.$$

Cette réaction est analogue, jusqu'à un certain point, à celle que l'acide phosphorique exerce sur la conhydrine (1), et qui donne naissance à de la conicine, d'après M. Wertheim :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{15}O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Conhydrine.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{15} \\ H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Conicine.}} + 2\,HO.$$

Dans l'acide urique et dans les corps qui en dérivent, on remarque souvent des transpositions moléculaires analogues à celles qui sont exprimées par les formules suivantes :

$$Az^2\left\{\begin{matrix} C^2{}''O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \quad \text{se dédoublant en} \quad Az\left\{\begin{matrix} C^2Az \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + 2\,HO.$$

Ainsi l'alloxane et l'uramile donnent de l'acide purpu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome L, page 379.

rique (murexide) en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2 \\ C^6\overset{''}{H}^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2.H \\ C^6\overset{''}{O}^4.H \\ H^3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Uramile.}} - H^2O^2 = \underbrace{Az^4\left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}^2.C^2Az.H \\ C^6\overset{''}{O}^4.C^6\overset{''}{O}^4 \\ H^4 \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide purpurique.}} \ (1).$$

Etc.

---

(1) Dans ces formules l'alloxane et l'acide purpurique sont considérés comme des ammoniaques oxydées analogues aux composés suivants :

Oxyde de triéthylphosphine..	$Ph(C^4H^5)^3O^2$,
Oyde de stibméthyle.	$Sb(C^2H^3)^3O^2$,
Acide benzamique.	$Az\left\{\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$.

Etc.

RECHERCHES SUR L'ASSIMILATION DU CARBONE PAR LES FEUILLES DES VÉGÉTAUX;

PAR M. B. CORENWINDER,

Correspondant de la Société impériale et centrale d'Agriculture, Membre de la Société des Sciences de Lille.

On sait depuis un petit nombre d'années, par les expériences de MM. Boussingault et Lewy, que le sol est un immense réservoir d'acide carbonique, et que les végétaux y puisent probablement une grande partie du carbone nécessaire à leur organisation.

J'ai démontré de mon côté (1) que les engrais et, en général, toutes les matières organiques altérées que renferme le sol, répandent constamment dans l'atmosphère du gaz carbonique en quantité variable, suivant leur état de décomposition, leur humidité et l'élévation de la température.

La terre étant éminemment poreuse, il n'est pas douteux qu'il se fait constamment entre l'atmosphère proprement dite et l'atmosphère confinée dans le sol un échange continuel d'éléments par voie de diffusion. Incessamment l'oxygène brûle les matières organiques que le sol recèle, incessamment celui-ci exhale dans l'air une partie de l'acide carbonique produit par cette combustion. La division mécanique de la surface du sol facilite cette exhalation.

L'acide carbonique confiné dans le sol y est fixé partiellement par l'eau et par cette attraction qu'exercent en général sur les fluides élastiques les matières poreuses. Les racines des plantes en absorbent sans nul doute une certaine quantité à l'état de dissolution; ce qui échappe à l'action de ces forces se répand dans l'atmosphère.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, année 1855.

On pourrait croire au premier examen qu'on rendra manifeste cette exhalation perpétuelle d'acide carbonique par le sol en analysant l'air puisé près de sa surface. MM. Boussingault et Lewy ont constaté que cet air ne renferme pas plus d'acide carbonique que celui qu'on recueille au même moment dans des couches plus élevées de l'atmosphère. Ces savants ayant opéré un jour où le vent soufflait avec assez de force, il devenait assez intéressant de répéter l'expérience par un temps calme. Plusieurs fois cette circonstance s'étant réalisée pendant le cours de mes observations, j'ai aspiré de l'air à 1 centimètre du sol et j'ai constaté qu'il ne contenait que de faibles proportions d'acide carbonique, comme celui qui réside à plusieurs mètres d'élévation.

Ce phénomène est tout naturel. Le gaz carbonique qui émane de la terre et des engrais n'est qu'une très-minime fraction du volume de l'atmosphère. Il s'y répand avec une rapidité excessive, dispersé par les brises ou les vents. Même par un temps calme, ce gaz entre instantanément en diffusion dans l'immense océan aérien et s'y fixe suivant des conditions d'équilibre dont on ne connaîtra peut-être jamais la loi mathématique.

Quoi qu'il en soit, ce gaz carbonique émané du sol est absorbé certainement en partie par les feuilles des végétaux. Lorsque celles-ci couvrent la surface de la terre, elles contrarient sans doute jusqu'à un certain point la libre diffusion de ce gaz, et alors il peut être assimilé par elles sous l'influence directe des rayons du soleil.

J'ai entrepris des expériences pour démontrer que ce phénomène se réalise probablement dans la nature.

Voici en général comment j'ai opéré :

Sous une grande cloche en verre, je plaçais un pot à fleurs contenant des plantes végétant dans le sol où elles avaient été semées ou repiquées. La cloche, dont les bords inférieurs avaient été usés, était lutée sur une plaque de

verre avec du mastic de vitrier. A l'aide d'un grand aspirateur, *fig.* 1, *Pl. I*, je faisais passer au travers de la cloche un courant d'air extérieur qui chassait peu à peu l'air qu'elle contenait et, par conséquent, l'acide carbonique qui pouvait s'y produire.

Dans les éprouvettes D et E se trouvait de la dissolution concentrée de baryte; la première était destinée à retenir cet acide carbonique, et la seconde E à attester qu'il n'en échappait pas à l'action de la dissolution D.

Le premier jour, le pot et la plante étant sous la cloche, je recueillais dans le récipient l'acide carbonique exhalé et j'en dosais la quantité, s'il y avait lieu, à l'état de carbonate de baryte.

Le lendemain, je coupais la plante au niveau du sol et je remettais en expérience le pot seul avec sa terre. Pendant le même temps que la veille, je faisais couler l'aspirateur afin de connaître l'acide carbonique produit par cette terre et les racines de la plante.

Presque constamment le lendemain la production de carbonate de baryte était plus considérable que la veille, et conséquemment une partie, souvent la totalité de l'acide carbonique exhalé par la terre et les racines, avait été absorbée par le végétal.

I.

Dans les expériences décrites dans ce premier chapitre, j'avais supprimé la boule A et le tube B, *fig.* 3, et qui sont destinés à retenir l'acide carbonique de l'air. Opérant à la campagne, loin d'un grand centre de population, j'avais observé que la quantité de gaz carbonique contenue dans l'atmosphère est peu variable et que ce gaz s'y trouve du reste en si faible proportion, qu'il ne peut pas exercer une influence bien puissante sur les résultats de mes essais. D'ailleurs, mes expériences essentiellement comparatives étaient faites dans des temps égaux, et,

l'aspirateur coulant avec une vitesse régulière, il passait dans la cloche le lendemain le même volume d'air qui l'avait traversée la veille.

Ces observations duraient généralement de 9 heures du matin à 5 heures du soir. L'aspirateur ayant 25 litres de capacité, la vitesse était donc d'environ 3 litres par heure. Toutefois, pendant la dernière demi-heure je faisais couler l'eau avec plus de vitesse pour *balayer* l'acide carbonique qui pouvait se trouver en excès dans l'air de la cloche.

Première expérience. — *Jeunes plantes de thlaspi.*

Je plaçai sous la cloche un pot contenant quatre pieds de thlaspi sains et bien vigoureux, ayant 12 à 15 centimètres de hauteur.

Le premier jour en présence des plantes, par un temps clair mais à la lumière diffuse, je recueillis dans le récipient D une quantité de carbonate de baryte qui contenait 24 centimètres cubes d'acide carbonique.

Le lendemain, les plantes ayant été coupées au niveau du sol, la terre, les racines et l'air extérieur fournirent une quantité de carbonate de baryte contenant 41 centimètres cubes d'acide carbonique.

En résumé :

La terre, les racines et l'air produisirent.	41cc	ac. carbon.
Avec les plantes....................	24	»
	17	»

On peut donc conclure de cette expérience que ces pieds de thlaspi avaient absorbé en huit heures à la lumière diffuse 17 centimètres cubes d'acide carbonique.

La température varia de 8 à 13 degrés pendant le cours des opérations.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. — *Jeunes plantes de pois.*

Cette expérience fut faite avec douze jeunes plantes de pois végétant dans de la terre franche. Elles avaient environ 20 centimètres de hauteur. On opéra à la lumière diffuse, temps clair, température moyenne 14 degrés.

Acide carbonique obtenu sans les plantes. .	16cc
Avec les plantes.	8
Acide carbonique absorbé par ces pois.	8

TROISIÈME EXPÉRIENCE. — *Plante de laitue.*

Elle fut faite sur une plante de laitue bien verte, de 15 centimètres de diamètre. Le temps fut froid et variable, température 8 à 10 degrés.

Acide carbonique obtenu sans les plantes. .	17cc
Avec la plante.	0
	17

Cette plante, déjà volumineuse du reste, fixa donc tout le carbone contenu dans 17 centimètres cubes d'acide carbonique.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE. — *Jeunes plantes de pois.*

Ces plantes furent exposées environ quatre heures à l'ombre et quatre heures au soleil. Température 23 à 24 degrés. Aussi absorbèrent-elles une proportion plus considérable d'acide carbonique. Elles avaient en moyenne 40 centimètres de hauteur.

Acide carbonique obtenu sans les plantes. .	67cc
Avec les plantes.	10
Différence.	57

Ces pois avaient donc décomposé en huit heures 57 centimètres cubes d'acide carbonique.

CINQUIÈME EXPÉRIENCE. — *Jeunes carottes.*

Douze pieds de petites carottes de 16 à 18 centimètres de hauteur furent exposés pendant environ quatre heures à l'ombre et quatre heures au soleil. La température s'éleva de 25 à 30 degrés.

Acide carbonique obtenu sans les plantes...	75^{cc}
Avec les plantes........................	0
Différence....	75

Ces végétaux avaient donc absorbé tout l'acide carbonique exhalé par la terre, les racines et celui qu'avait apporté dans la cloche l'air atmosphérique aspiré à l'extérieur.

Je ne prétends pas que dans la nature tout le gaz carbonique émané du sol peut être quelquefois absorbé complétement par les végétaux qui vivent à sa surface, comme dans la dernière expérience. Ce gaz entrant en diffusion dans l'atmosphère avec une rapidité excessive, il est probable qu'il échappe en partie à l'action des végétaux, et, s'il en était autrement, les arbres qui atteignent une plus grande hauteur pourraient ne pas avoir à leur disposition tout le carbone nécessaire à leur développement.

Du reste, ces dernières expériences n'étant pas susceptibles de précision et ne pouvant pas servir à déterminer, même approximativement, ce qu'une plante assimile de carbone sous l'influence du soleil, je ne les ai pas continuées. On verra plus loin par quels procédés j'ai fait cette recherche et les résultats que j'ai obtenus.

II.

Les plantes exhalent souvent de l'acide carbonique pendant le jour à la lumière diffuse, surtout dans leur première jeunesse; dans l'âge adulte elles ont généralement moins cette propriété.

Une expérience faite dans les mêmes conditions que les précédentes me donna des résultats tout différents.

J'opérais avec de jeunes plantes de lychnide (*Lychnis chalcedonica*) ayant de 15 à 20 centimètres de hauteur.

A l'ombre, pendant huit heures, les plantes, la terre, les racines et l'air aspiré fournirent :

En acide carbonique....................	70^{cc}
Le lendemain les tiges ayant été coupées au niveau du sol, les racines, la terre et l'air ne me donnèrent que................	38
Différence.....	32

Ces jeunes végétaux *exhalèrent donc à l'ombre de l'acide carbonique, au lieu d'en absorber*.

Ce résultat fixa mon attention, et je pris la résolution d'utiliser mon appareil pour expérimenter sur un certain nombre de végétaux et déterminer, s'il est possible, dans quelles conditions ils exhalent de l'acide carbonique pendant le jour; si cette propriété est inhérente à un grand nombre d'entre eux, ou si elle n'est qu'accidentelle.

Désirant établir des faits rigoureux et incontestables, je n'opérai que sur des végétaux sains et vigoureux, croissant dans le sol où ils avaient été semés ou repiqués.

J'ajoutai à l'appareil décrit précédemment la boule de Liebig A contenant de la potasse caustique, et l'éprouvette B dans laquelle se trouvait de l'eau de baryte. La potasse caustique était destinée à retenir l'acide carbonique de l'air, et l'eau de baryte à attester que cet acide était entièrement fixé dans la boule.

Mon appareil dans son ensemble est représenté *fig.* 3.

Ce qui me présentait le plus de difficultés, c'était d'isoler convenablement la plante mise sous la cloche, de la terre dans laquelle elle végétait. Après bien des essais infructueux, je me décidai à faire usage du moyen suivant, dont j'eus lieu d'être fort satisfait.

Je me procurai deux plaques de tôle assez épaisses pour qu'elles ne pussent pas se déjeter, et j'y fis pratiquer deux échancrures, comme on le voit dans la *fig.* 2.

Une de ces plaques étant posée sur le pot ou sur deux briques en bois, de manière que la tige se trouvât au fond de sa rainure, j'entourais cette tige d'un peu de papier métallique et d'un bourrelet de mastic de vitrier. Je posais ensuite l'autre plaque en sens inverse de la première, en la comprimant avec force sur ce bourrelet. Enfin je remplissais la rainure supérieure avec une petite lame de métal.

Il suffisait alors de luter convenablement la circonférence de la tige avec le cercle formé par les deux lames de métal. Le mastic de vitrier me servait encore en cette occasion, je le recouvrais ensuite de plusieurs couches de vernis à la gomme laque ainsi que les joints de la petite lame de métal emplissant l'échancure supérieure, et je laissais sécher ce vernis.

Je me suis assuré par un long usage que cette disposition bien simple, presque grossière, était très-satisfaisante. Jamais l'air extérieur ne pénétrait dans la cloche par le centre des plaques de tôle, lorsque l'aspirateur y déterminait une certaine diminution de pression.

Le contact du mastic de vitrier n'altérait nullement les plantes, surtout quand elles avaient des tiges ligneuses. Quand celles-ci étaient herbacées, les plantes se conservaient fraîches pendant bien longtemps, et comme mes expériences avaient peu de durée, il n'y avait pas à craindre de cause d'erreur de ce côté.

La plante étant ainsi isolée de son sol, je la couvrais d'une grande cloche en verre, bien rodée sur ses bords inférieurs, dressée sur la plaque de tôle, et je lutais avec du bon mastic de vitrier (1). Il suffisait ensuite de mettre cette

(1) Je me suis assuré, bien entendu, que mon appareil vide ne dégageait pas sensiblement d'acide carbonique.

cloche en communication par des tubes de caoutchouc avec les autres parties de mon appareil.

Comme dans les expériences précédentes, les éprouvettes D et E contenaient de la dissolution de baryte. La première servait de récipient. Sur le tube abducteur plongeant dans cette dissolution, je plaçais un petit diaphragme en platine percé de trous pour contrarier le dégagement du gaz carbonique et l'obliger à séjourner un court instant dans le liquide absorbant.

Pour éviter des redites fatigantes, je fais observer que c'est cet appareil qui m'a servi dans toutes les expériences suivantes. Je faisais couler l'eau de l'aspirateur avec une vitesse constante, et j'ai du reste constaté plusieurs fois que, même avec un courant très-rapide de 10 à 12 litres par heure, l'air était dépouillé de tout son acide carbonique par la potasse de la boule A, et que le même acide qui pouvait se produire dans la cloche était retenu dans le récipient D.

La description que je viens de donner de la méthode suivie dans ces observations fait comprendre que lorsque j'annonce qu'une plante a exhalé de l'acide carbonique, j'entends que cet acide a été attiré *hors de la sphère d'activité* de cette plante et retenu par la dissolution de baryte contenue dans le récipient D. Il est bon de fixer les idées à cet égard pour éviter les contradictions.

Pour vérifier le fait constaté dans l'expérience précédente, je fis une observation dans les conditions que je viens d'exposer sur une jeune plante de lychnide de 20 centimètres de hauteur. Pendant le jour, à l'ombre, cette plante exhala constamment de l'acide carbonique. Un mois plus tard, j'opérai dans mon jardin sur une tige de la même plante ayant atteint 60 à 70 centimètres de hauteur, et quoique le temps fût sombre et pluvieux, l'eau de baryte resta limpide dans le récipient D pendant toute la journée, elle ne commença à se troubler que vers le soir. Cette plante, plus développée, n'expira donc plus d'acide carbo-

nique susceptible d'être entraîné hors de sa sphère d'activité.

Je constatai aussi que des tiges naissantes de pois, de jeunes fèves, les feuilles récemment épanouies du lilas, du lupin, les bourgeons du marronnier, etc., exhalent pendant le jour, à l'ombre, des proportions variables d'acide carbonique. Beaucoup de jeunes végétaux qui ont cette propriété, la perdent dans un état de développement plus avancé.

Un grand nombre de végétaux adultes, non-seulement n'expirent pas d'acide carbonique à l'ombre, mais même, si l'on supprime la boule A et le tube B, ils décomposent souvent à la lumière diffuse l'acide carbonique de l'air aspiré. C'est ce que j'ai observé avec les plantes suivantes :

L'asphodèle,
La fritillaire impériale,
La carotte,
Les pois,
La laitue,
La giroflée des murailles,
La pervenche (*Vinca major*),
Le fuchsie,
La morelle (*Solanum peruvianum*),
Le laurier (*Nerium oleander*),
Le thlaspi,
La violette.

Enfin, j'ai constaté que les végétaux suivants expirent constamment de l'acide carbonique pendant le jour à l'ombre, quelquefois en proportions considérables ; ce sont :

Le colza,
Le tabac,
Le soleil (*Helianthus annuus*),
Le lupin,

Le noisetier pourpre,
Le chou rouge,
L'ortie commune.

L'ortie commune est très-remarquable par la grande quantité d'acide carbonique qu'elle exhale à l'ombre; mais aussitôt que cette plante est soumise à l'influence des rayons solaires, cette exhalation cesse. C'est ce qu'on peut constater en changeant le récipient D au moment de l'insolation. Pendant aussi longtemps que le soleil agit, l'eau de baryte reste parfaitement limpide, quelle que soit la vitesse de l'aspirateur.

Généralement, du reste, en opérant dans les mêmes conditions, j'ai toujours remarqué que tout dégagement d'acide carbonique cesse quand les plantes sont soumises aux rayons du soleil. Du moins jusqu'à présent je n'en ai pas trouvé qui fissent exception à cette règle.

Il y a donc des végétaux qui exhalent du gaz carbonique pendant le jour, d'autres qui n'en exhalent pas, au moins dans les conditions où j'ai opéré. Toutefois, ainsi qu'on le verra dans le chapitre suivant, la quantité de ce gaz que certaines plantes expirent à l'ombre n'est qu'une minime fraction de ce qu'elles absorbent sous l'influence des rayons solaires. Ce phénomène est du reste très-variable et dépend de circonstances nombreuses, telles que l'intensité de la lumière diffuse, l'âge de la plante et son état de santé : aussi faut-il toujours opérer sur des végétaux dont les organes ne présentent aucune altération.

Le dégagement diurne d'acide carbonique se rattachant probablement à une fonction physiologique importante, ce n'est que lorsque l'on aura fait de nombreuses expériences sur une multitude de végétaux qu'on pourra peut-être arriver à en connaître la cause. Ce phénomène ayant déjà été aperçu par les physiologistes, on a formulé pour l'expliquer des systèmes nombreux que je ne condamne ni n'approuve,

mais que je crois prématurés. Je me suis dispensé, de mon côté, d'énoncer à ce sujet des hypothèses qui souvent ne satisfont que leurs auteurs, persuadé que dans les sciences naturelles il faut conclure avec circonspection et que les théories préconçues sont souvent plus nuisibles qu'utiles à leur développement.

Je reviendrai, du reste, sur ce sujet lorsque j'aurai exposé les résultats de mes expériences sur l'expiration nocturne des végétaux.

III.

Les plantes absorbent pendant le jour, sous l'influence des rayons solaires, de grandes quantités d'acide carbonique. Quelquefois elles en absorbent aussi, mais en faibles proportions, à la lumière diffuse.

La découverte de l'assimilation du carbone par les feuilles des végétaux sous l'influence des rayons solaires est une des plus brillantes du XVIIIe siècle. Elle doit être attribuée à plusieurs savants illustres, tels que Bonnet, Priestley, Ingenhousz, Sennebier et surtout de Saussure qui, par de nombreuses expériences sur la végétation (1), a prouvé d'une manière incontestable qu'au soleil les feuilles des plantes absorbent l'acide carbonique, fixent du carbone et expirent de l'oxygène.

Les expériences de Saussure manquaient de précision, parce qu'au lieu d'opérer sur des végétaux placés dans des conditions normales, il avait expérimenté généralement sur des plantes séparées de la terre où elles s'étaient développées et dont il entretenait la vitalité en plongeant leurs racines dans un peu d'eau.

Il était réservé à M. Boussingault, qui apporte toujours dans ses expériences le cachet d'une exactitude rigoureuse et dont les travaux éminents ont fondé les véritables bases

---

(1) *Recherches chimiques sur la végétation*, 1 volume, 1804.

de la physique végétale, il lui était réservé, dis-je, de prouver le premier sur un végétal attenant au sol la loi de l'assimilation du carbone par les feuilles sous l'influence des rayons du soleil.

M. Boussingault n'ayant opéré que sur une branche de vigne, j'ai voulu profiter de mes moments de loisir et de mon séjour à la campagne pour faire des observations analogues sur un grand nombre de végétaux attenants au sol où ils s'étaient développés, afin d'apprécier, s'il était possible, la proportion approximative de carbone qu'ils sont susceptibles de fixer par leurs feuilles dans des conditions déterminées.

Ces expériences m'offraient un grand intérêt, parce que l'on ignore encore quelle peut être la puissance assimilatrice des végétaux pour le carbone. Il me semblait intéressant surtout de rechercher si le carbone assimilé pendant le jour est en quantité supérieure à ce qui est exhalé pendant la nuit. Ce sont ces questions que j'ai voulu éclaircir. On jugera si je suis arrivé à des résultats dignes de fixer l'attention.

Pour apprécier ce qu'une plante peut absorber de gaz carbonique dans un temps et dans des circonstances données, il me vint naturellement à l'idée de faire passer dans la cloche de mon appareil une quantité connue de ce gaz, en présence de cette plante; et après un certain temps d'aspirer l'air de cette cloche au travers de l'eau de baryte pour mesurer la quantité d'acide carbonique restant et conséquemment par différence celle qui avait été absorbée.

Après avoir essayé bien des dispositions d'appareil plus ou moins compliquées, je me suis arrêté à un moyen facile, grossier presque par sa simplicité, et j'ai eu lieu de me féliciter des résultats qu'il m'a procurés.

Ce moyen consistait tout simplement à mettre en présence de la plante un petit ballon gradué contenant un volume connu d'acide carbonique, et renversé sur un godet

renfermant une faible quantité d'eau pure (1). Ce petit ballon étant disposé en équilibre sur la plaque de tôle, je posais la cloche de verre et je lutais celle-ci sur la plaque avec du bon mastic de vitrier en agissant avec beaucoup de précautions pour ne pas renverser le petit ballon.

J'adaptais ensuite à la cloche avec un tube en caoutchouc l'éprouvette D contenant un peu d'eau de baryte et j'exposais cet appareil renfermant la plante aux rayons du soleil. Le robinet *a* étant fermé, j'attendais quelque temps pour permettre à l'air dilaté de s'échapper par le tube plongeant dans l'eau de baryte et, quand le dégagement avait cessé, je renversais le petit flacon en imprimant une légère secousse à l'appareil. S'il s'échappait encore un peu d'air par le récipient D, l'acide carbonique était retenu par la dissolution, et je pouvais en tenir compte ultérieurement.

J'ai constaté qu'en ne mettant qu'une faible couche de dissolution de baryte dans l'éprouvette D, l'air dilaté de la cloche s'échappait totalement à travers ce liquide. Il n'y avait pas à craindre de perte d'acide carbonique, pourvu que la cloche fût bien dressée sur le plan qui la supportait, et que le mastic fût convenablement appliqué.

Du reste, j'évitais presque totalement cette pression intérieure en préparant mon expérience au soleil.

Au moment précis où le petit ballon était renversé, conséquemment aussitôt que la plante observée était en présence de l'acide carbonique, je marquais l'heure avec exactitude, et quand l'insolation avait eu lieu pendant un temps déterminé, ordinairement trente minutes, je transportais l'appareil à l'ombre et je le mettais en communication d'une part avec la boule et l'éprouvette destinées à retenir

(1) J'ai reconnu que la présence d'une faible proportion d'eau sous la cloche était sans influence sur les résultats. Cette eau ne pouvait retenir qu'une quantité insignifiante d'acide carbonique, et je me suis assuré d'ailleurs qu'elle n'en retenait pas, cet acide s'évaporant pendant le cours des opérations.

l'acide carbonique de l'air, et d'autre part avec les éprouvettes D, E et l'aspirateur.

Je faisais ensuite couler celui-ci avec lenteur, puis avec plus de vitesse. L'acide carbonique qui n'avait pas été absorbé par la plante était retenu par la dissolution de baryte du récipient D. Il suffisait évidemment ensuite de doser le carbonate de baryte obtenu pour déterminer par différence la quantité d'acide carbonique *décomposé par elle et par conséquent le carbone qu'elle avait assimilé*.

Pour dépouiller la cloche de tout le gaz carbonique qu'elle contenait, il fallait aspirer pendant un temps variable, suivant que l'absorption avait été plus ou moins complète.

Généralement après deux heures d'écoulement de l'eau, à l'éprouvette D, blanchie par le carbonate, j'en substituais une autre contenant de la dissolution limpide de baryte pour reconnaître si tout le gaz carbonique de la cloche avait été aspiré.

Pour justifier ma manière d'opérer, je dois faire observer que j'ai constaté que l'absorption du gaz carbonique par les plantes est parfois considérable au soleil, mais qu'à l'ombre elle est souvent insignifiante. Je pouvais donc opérer à l'ombre avec une certaine lenteur et apprécier avec une exactitude suffisante le moment où la cloche était dépouillée de toute trace d'acide carbonique.

Du reste, ainsi qu'on le verra, chacune de mes expériences a été faite séparément à l'ombre et au soleil. Il m'était donc facile de tenir compte de la quantité d'acide carbonique absorbée pendant le temps de l'écoulement à l'ombre, ou de la quantité exhalée, lorsque la plante avait la propriété d'expirer ce gaz à la lumière diffuse.

Pour apprécier le degré d'exactitude que comportait cette méthode d'expérimentation, je plaçai sous ma cloche un petit ballon jaugeant 45 centimètres cubes d'acide carbonique, sans y mettre de plante. L'appareil étant disposé

du reste, comme d'habitude, je fis couler l'aspirateur pendant le temps convenable et je recueillis 0gr,401 de carbonate de baryte. Cette quantité de sel représente 44cc,5 de gaz carbonique. L'approximation est donc plus que suffisante pour des essais où la précision absolue n'était ni possible, ni nécessaire.

Ces préliminaires étant posés, je passe à la description de mes expériences et à la discussion de leurs résultats.

Première expérience. — *Colza d'hiver.*

Après avoir tenté bien des essais sur un grand nombre de plantes, essais que je passerai sous silence, parce qu'ils manquaient de la précision nécessaire et qu'ils n'ont servi, pour ainsi dire, qu'à me familiariser avec le sujet que je voulais étudier, je commençai au mois d'avril une expérience importante sur un beau pied de colza repiqué depuis longtemps dans un grand pot où il végétait parfaitement.

Ce colza avait 28 centimètres de hauteur; il pesait :

Humide..............	58gr,00
Sec..................	4gr,93

Ainsi que je l'ai annoncé précédemment, cette plante a la propriété d'exhaler à la lumière diffuse une quantité notable d'acide carbonique, il m'importait conséquemment de déterminer d'abord la quantité de ce gaz qu'elle est susceptible d'expirer en un temps donné.

Exposée à l'ombre pendant six heures sous la cloche de mon appareil, traversée par un courant d'air modéré, cette plante exhala 16 centimètres cubes d'acide carbonique, soit 2 $\frac{2}{3}$ centimètres cubes en une heure.

Le lendemain, ayant mis sous la cloche un petit ballon contenant 110 centimètres cubes d'acide carbonique pur, j'exposai ce colza au soleil pendant trente minutes. Les rayons de cet astre étaient vifs et chauds. Sous leur influence un thermomètre marquait 25 à 28 degrés. Ce temps

écoulé, je transportai ma cloche à l'ombre et je recueillis à l'aide de mon aspirateur l'acide carbonique qui restait dans la cloche. Le dépôt de carbonate de baryte, recueilli dans le récipient, fut de $0^{gr},290$, ce qui représente 32 centimètres cubes d'acide carbonique (1).

Cette expérience peut donc se résumer ainsi :

Mis sous la cloche, acide carbonique......	110^{cc}
Acide carbonique absorbé par la baryte....	32
Différence.....	78
L'aspirateur ayant fonctionné pendant deux heures à l'ombre, il convient d'ajouter ce que la plante a pu exhaler dans cette situation, environ......................	5
Quantité d'acide absorbée en 30 m. au soleil.	83

C'est-à-dire qu'en une heure cette plante au soleil a pu assimiler le carbone de 166 centimètres cubes d'acide carbonique.

Si l'on suppose donc ce jeune colza soumis pendant douze heures au soleil, en admettant que les circonstances restent les mêmes, il absorberait près de 2 litres ou 4 grammes d'acide carbonique, c'est-à-dire qu'il peut assimiler plus de 1 gramme de carbone. Ce résultat justifie le développement rapide que prend le colza au printemps quand il est favorisé par un soleil vif et qu'il règne dans le sol une humidité convenable. Nous discuterons du reste cette question plus tard, quand nous connaîtrons la quantité d'acide carbonique que cette plante a exhalée pendant la nuit.

---

(1) Dorénavant, pour simplifier mes opérations, j'exprimerai tout de suite envolume l'acide carbonique recueilli dans la dissolution de baryte.

Deuxième expérience (1). — *Pois*.

Au mois de mai, je disposai trois plantes de pois qui avaient été semées dans un grand pot et qui étaient saines et bien vigoureuses. Elles avaient en moyenne 40 centimètres de hauteur et pesaient :

Humides......	$11^{gr},10$
Sèches........	$1^{gr},53$

Je fis à l'ombre une première observation qui dura depuis 10 heures du matin jusqu'à 4 heures du soir. L'aspirateur commença à couler à 1 heure.

Temps clair, température 15 à 20 degrés.

Acide carbonique mis sous la cloche......	58^{cc}
Acide carbonique retenu par l'eau de baryte.	45
Ac. carbon. absorbé en six heures d'ombre.	13

Soit un peu plus de 2 centimètres cubes par heure.

Le lendemain ces plantes furent exposées au soleil pendant trente minutes, température 30 à 35 degrés, puis on les mit en communication à l'ombre avec l'aspirateur qui coula pendant deux heures.

Acide carbonique mis sous la cloche.....	110^{cc}
Acide carbonique retenu par la baryte....	68
Différence.....	42
Acide carbonique absorbé à l'ombre......	4
Acide carbonique absorbé au soleil.......	38

Soit en une heure 76 centimètres cubes.

Troisième expérience. — *Framboisier*.

Au mois de mai je fis une observation sur un jeune fram-

(1) A partir de cette époque, toutes mes observations faites au soleil eurent lieu de 8 à 9 heures du matin, parce que j'ai remarqué que plus tard, lorsque les rayons de cet astre arrivent plus verticalement sur la cloche, les feuilles souffrent, et ne sont certainement plus dans des conditions normales.

boisier qui végétait en pleine terre dans mon jardin. Il avait environ 30 centimètres de hauteur.

En une heure d'exposition au soleil, température 25 à 30 degrés, j'obtins les résultats suivants :

Acide carbonique mis sous la cloche......	110^{cc}
Acide carbonique recueilli dans la baryte...	44
Acide carbonique absorbé par la plante...	66

Généralement, quand j'opérais sur une plante en pleine terre, je faisais couler l'aspirateur avec rapidité après quarante-cinq minutes d'insolation, et je changeais ensuite de récipient de dix minutes en dix minutes jusqu'au moment où il n'y avait plus de production de carbonate de baryte dans le dernier récipient employé. De cette manière il m'était facile de connaître l'absorption de la plante à quelques minutes près, et de calculer avec une approximation suffisamment exacte ce qu'elle avait pu fixer dans l'espace d'une heure.

Les résultats constatés précédemment ne sont pas précis, parceque pendant le cours de l'opération le soleil fut plusieurs fois voilé par les nuages. J'attendis vainement plusieurs jours afin d'opérer par un ciel pur, mais je fus obligé d'abandonner cette plante pour m'occuper de celles que j'avais en réserve et qui se trouvaient dans une situation convenable pour faire mes observations.

Pendant ces jours de temps variable du reste, j'eus lieu de me convaincre, en comparant les dépôts de carbonate de baryte, *que la quantité d'acide carbonique absorbée varie avec l'intensité de la lumière solaire, et qu'elle est certainement en rapport direct avec cette intensité.*

QUATRIÈME EXPÉRIENCE. — *Féverolle.*

Je fis cette expérience avec une plante de féverolle de 30 centimètres de hauteur, elle pesait humide 15^{gr},02, sè-

che $1^{gr},54$. J'opérai le 23 mai par un temps sombre et pluvieux, température 15 degrés.

L'opération dura quatre heures; au bout de deux heures je fis couler l'aspirateur. Le dépôt de carbonate de baryte étant considérable, je changeai plusieurs fois de récipient pour ne pas laisser d'acide carbonique dans la cloche.

J'obtins un résultat digne d'attention. Ayant mis sous ma cloche 110 centimètres cubes d'acide carbonique, le dépôt de carbonate de baryte fut de $0^{gr},990$, ce qui représente 109 $\frac{8}{10}$ centimètres cubes d'acide carbonique.

Cette plante, par un temps sombre et pluvieux, n'avait donc absorbé ni exhalé aucune trace d'acide carbonique; en continuant du reste l'expérience jusqu'à la chute du jour, l'eau de baryte du récipient demeura parfaitement limpide.

La précision de cette expérience eut lieu de me satisfaire. Outre qu'elle m'apprenait positivement que dans certaines conditions les feuilles des plantes restent stationnaires à l'égard de l'acide carbonique, elle me donnait une nouvelle preuve de l'exactitude du procédé d'observation que j'avais adopté.

Quelques jours après, le temps étant favorable, j'exposai cette plante au soleil pendant une heure, température 20 à 25 degrés.

Acide carbonique mis sous la cloche......	110^{cc}
Acide carbonique recueilli dans la baryte...	17
Acide absorbé en une heure d'insolation...	93

CINQUIÈME EXPÉRIENCE. — *Jeune lilas.*

Cette jeune plante avait deux rameaux d'environ 30 centimètres de hauteur.

Le 24 mai, par un temps sombre et pluvieux comme celui de la veille, je la soumis à l'observation, température 15 degrés.

L'expérience dura quatre heures. Ayant mis sous la cloche 45 centimètres cubes d'acide carbonique, je recueillis $0^{gr},415$ de carbonate de baryte, ce qui représente 46 centimètres cubes d'acide carbonique.

Ce jeune lilas avait donc exhalé une faible quantité d'acide carbonique à la lumière diffuse. Je constatai directement ensuite que cette plante jouissait de cette propriété.

Le 30 mai, en une heure d'exposition au soleil, ce lilas absorba beaucoup d'acide carbonique, température 25 à 30 degrés.

J'en mis sous la cloche.................	110^{cc}
Il en resta dans le récipient D.	8
Différence.....	102

Cette plante avait donc décomposé en une heure 102 centimètres cubes de gaz carbonique. Pendant le cours de l'opération, plusieurs fois le soleil fut voilé par de faibles nuées.

Le lendemain, par un ciel constamment pur et un soleil vif, ce même lilas absorba en quarante-cinq minutes 86 centimètres cubes d'acide carbonique, soit 115 centimètres cubes en une heure.

Sixième expérience. — *Carotte.*

Cette plante avait 24 à 25 centimètres de hauteur.

A la lumière diffuse, elle absorba un peu d'acide carbonique.

Le premier jour, par un temps sombre, de 10 heures du matin à 4 heures du soir, elle retint 5 centimètres cubes d'acide carbonique.

Le lendemain, par un temps clair, mais toujours à l'ombre, elle en absorba 13 centimètres cubes dans le même temps que la veille.

Le 20 juin, j'exposai cette plante au soleil pendant une

heure, température 25 à 30 degrés, et j'aspirai ensuite l'air de la cloche à l'ombre pendant deux heures.

Acide carbonique mis sous la cloche.......	110^{cc}
Acide carbonique recueilli dans la baryte. .	43
Différence.....	67
Il convient de déduire ce que cette plante a pu absorber en deux heures d'ombre, temps clair......................	2
Acide absorbé en une heure de soleil.....	65

Le lendemain, opérant dans les mêmes conditions que la veille, j'exposai cette plante au soleil pendant trente minutes, et je constatai une absorption de 34 à 35 centimètres cubes, soit en une heure environ 69 centimètres cubes d'acide carbonique.

SEPTIÈME EXPÉRIENCE. — *Soleil* (*Helianthus annuus*).

A l'ombre, le tournesol exhale de l'acide carbonique en quantité variable, suivant son état de développement, l'intensité de la lumière diffuse, etc.

Ayant expérimenté sur quatre sujets différents, de 30 à 50 centimètres de hauteur, ils expirèrent des proportions différentes d'acide carbonique. Toutefois, celui sur lequel je fis les observations suivantes en émit en si faible quantité dans l'espace de huit heures, que je pus sans erreur sensible ne pas en tenir compte.

Ce tournesol avait 35 centimètres de hauteur, il était muni de 16 feuilles bien saines et ne présentant aucune tache.

Je l'exposai pendant trente minutes au soleil, température 25 degrés.

Acide carbonique mis sous la cloche.......	110^{cc}
Acide carbonique recueilli dans la baryte. .	37
Acide carbonique absorbé..............	73

L'absorption en une heure fut de 146 centimètres cubes.

Le lendemain, cette plante décomposa en une heure 152 centimètres cubes d'acide carbonique.

HUITIÈME EXPÉRIENCE. — *Lilas*.

En entreprenant les observations suivantes, je m'étais proposé de rechercher si la proportion d'acide carbonique mise en présence d'une plante a de l'influence sur ce que je crois pouvoir appeler sa *capacité d'assimilation*, c'est-à-dire si cette capacité varie avec la quantité d'acide carbonique, et dans quel rapport.

Je me servis à cet effet d'un jeune lilas ayant en tout 32 feuilles.

Au mois d'août, je l'exposai au soleil pendant trente minutes, température 20 à 25 degrés.

Acide carbonique mis sous la cloche......	110^{cc}
Acide carbonique recueilli dans la baryte..	23
Acide carbonique absorbé en 30 minutes...	87

Cette plante fixa donc en une heure le carbone de 174 centimètres cubes d'acide carbonique.

Le lendemain, à la même heure et dans des conditions sensiblement égales, je ne mis sous la cloche que la moitié du volume d'acide employé la veille, c'est-à-dire 55 centimètres cubes, et ne fis durer l'exposition au soleil que quinze minutes.

Acide carbonique mis sous la cloche	55^{cc}
Acide carbonique fixé par l'eau de baryte..	12
Acide carbonique absorbé en 15 minutes..	43

c'est-à-dire qu'en une heure cette plante décomposa 172 centimètres cnbes de gaz carbonique, conséquemment une quantité à peu près égale à celle de la veille.

Enfin le troisième jour j'augmentai la proportion de gaz

carbonique jusqu'à 330 centimètres cubes, et j'exposai au soleil pendant une heure. La température dépassa de 5 à 6 degrés celle du jour précédent, mais le soleil fut plusieurs fois voilé par de faibles nuées, et cette circonstance suffit pour diminuer sensiblement l'absorption.

Acide carbonique mis sous la cloche	330^{cc}
Acide carbonique non absorbé...........	172
Différence.....	158

La quantité absorbée par la plante en une heure a donc été de 158 centimètres cubes (1).

Les circonstances nombreuses qui influent sur le phénomène de l'assimilation du carbone ne permettent pas d'affirmer d'une manière positive que les plantes décomposent rigoureusement (toutes les autres conditions étant égales) le même volume d'acide carbonique, quelle qu'en soit la quantité contenue dans l'atmosphère. Cependant ces dernières expériences prouvent qu'il est inexact de dire que la faculté assimilatrice des végétaux varie en proportion directe de la quantité de carbone qui se trouve dans leur sphère d'activité; que si cette proportion est double, l'assimilation est double, triple si elle est triple, etc. Cette hypothèse est incontestablement dénuée de fondement.

Nous avons vu précédemment que lorsqu'on fait arriver de l'air extérieur dans une cloche contenant une plante, cet air est généralement dépouillé, sous l'influence des

(1) Pour dépouiller l'air en contact avec la plante de tout l'acide carbonique qu'il contenait, il a fallu, dans cette dernière expérience, faire marcher l'aspirateur pendant fort longtemps, ce qui prouve que l'acide carbonique entre immédiatement en diffusion dans l'air extérieur à mesure que celui-ci pénètre dans la cloche. Il faut, en général, aspirer d'autant plus longtemps, qu'il y reste plus d'acide carbonique.

Cette observation, qui ne manque pas d'importance, démontre expérimentalement la rapidité de la diffusion d'un gaz dans un autre et explique pourquoi on ne peut pas constater sensiblement plus d'acide carbonique à la surface du sol que dans les couches plus élevées de l'atmosphère.

rayons solaires, de toute trace de gaz carbonique. En opérant ainsi, on ne fournit pas aux végétaux le volume d'acide carbonique nécessaire, parce que l'aspirateur ne peut couler qu'avec une vitesse limitée; mais dans l'atmosphère ils assimilent facilement dans un temps déterminé la quantité de carbone que j'ai évaluée approximativement dans mes recherches précédentes.

En admettant que l'atmosphère renferme $\frac{4}{10000}$ d'acide carbonique, il suffirait à la plante de colza utilisée dans l'expérience I d'exercer son action sur un volume de 4 hectolitres d'air, en une heure, pour s'approprier les 166 centimètres cubes d'acide carbonique qu'elle avait absorbés.

Il est facile de comprendre que cette proportion d'acide carbonique peut aisément se trouver, en l'espace d'une heure, dans la sphère d'activité de cette plante, surtout si l'on considère que par l'absorption de quelques molécules de ce fluide élastique l'équilibre est rompu dans une petite portion de l'espace, et qu'aussitôt par leur tendance à la diffusion les molécules voisines de même nature viennent remplacer celles qui ont disparu.

IV.

Les plantes exhalent pendant la nuit de l'acide carbonique; ce qu'elles en absorbent sous l'influence de la lumière solaire est beaucoup plus considérable que ce qu'elles perdent dans l'obscurité.

L'expiration nocturne des végétaux a été constatée depuis longtemps par Ingenhousz et par d'autres observateurs. Cependant, à ma connaissance, on n'a pas cherché jusqu'aujourd'hui à apprécier numériquement la proportion de carbone qu'un végétal déterminé peut perdre pendant l'obscurité par suite de cette fonction.

Il n'a pas été prouvé non plus que la quantité de carbone exhalée pendant la nuit est beaucoup moindre que celle qui

est absorbée pendant le jour sous l'influence de la lumière du soleil.

Il m'a paru très-intéressant de rechercher le rapport qui existe entre l'assimilation diurne et l'expiration nocturne. A ce sujet j'ai fait un certain nombre d'expériences que je vais exposer dans le chapitre suivant.

Je dirai, d'une manière générale, que pour faire ces expériences je mettais à la chute du jour les plantes que je voulais observer sous la cloche de mon appareil, et je faisais couler l'aspirateur pendant toute la nuit avec une vitesse modérée. Le lendemain matin, je provoquais un écoulement plus rapide jusqu'au moment où la lumière était répandue sur tout l'horizon.

Ainsi que dans tous les essais précédents, je déterminais la quantité d'acide carbonique exhalée par le dosage du carbonate de baryte recueilli dans le récipient D.

Ces déterminations ne sont nécessairement pas rigoureuses, parce qu'il n'y a pas une limite tranchée entre le jour et la nuit; mais comme généralement la quantité d'acide carbonique exhalée par les plantes dans l'obscurité n'est jamais considérable et que du reste j'avais soin le matin de *balayer* ma cloche à la lumière diffuse, il en résulte que les chiffres obtenus sont aussi exacts que je pouvais le désirer.

Cela posé, je vais faire connaître les résultats obtenus avec la plupart des plantes employées dans les expériences du dernier chapitre.

Colza.

Au mois d'avril la plante de colza (de l'expérience I) exhala pendant toute la nuit, depuis 7 heures du soir jusque vers 5 heures du matin, température 10 degrés, 42 centimètres cubes d'acide carbonique.

Nous avons vu précédemment que pendant le jour elle

avait absorbé, en une heure, 166 centimètres cubes de gaz carbonique sous l'influence des rayons solaires.

A l'aide de ces chiffres on peut faire un rapprochement fort important au point de vue de la physique végétale : *c'est que la proportion d'acide carbonique décomposée par le colza au soleil est bien plus considérable que celle qui est exhalée pendant la nuit.*

Si l'on suppose cette plante soumise pendant douze heures de jour à la lumière solaire, elle assimilera pendant cet intervalle

Le carbone de........................		1992^{cc}	ac. carb.
En deux heures à l'ombre elle exhale..	5^{cc}	47	»
En dix heures de nuit..............	42		
Différence.....		1945	»

Cette plante peut donc décomposer, en vingt-quatre heures, près de 2 litres d'acide carbonique, c'est-à-dire qu'elle assimile dans ces conditions par ses feuilles environ 1 gramme de carbone provenant de 4 grammes d'acide carbonique.

On s'explique, par ce résultat, l'accroissement rapide qu'acquiert le colza lorsqu'il est favorisé par un soleil vif et que le sol dans lequel il végète est suffisamment humide et pourvu du reste de tous les autres éléments nécessaires à sa végétation. Si le temps est sombre, il reste stationnaire ou à peu près; quelques jours de soleil lui procurent un développement considérable. C'est ce que remarquent bien les personnes qui habitent les champs.

En supposant au minimum que cette plante ne reçoit les rayons du soleil que pendant une heure sur vingt-quatre, la quantité de carbone qu'elle gagne est encore supérieure à celle qu'elle perd. En effet :

En une heure elle absorbe		166^{cc}	ac. carb.
En dix heures de nuit elle perd	42^{cc}	74	»
En treize heures de lumière diffuse	32		
Différence		92	»

Enfin, si cette plante était soumise constamment à la lumière diffuse, son accroissement n'aurait plus lieu. Alors, ainsi que je l'ai constaté directement, ses feuilles jaunissent, s'étiolent, et deviennent bientôt la proie des insectes, ses bourgeons floraux avortent, la plante dépérit enfin, parce qu'elle ne peut plus s'assimiler un de ses aliments essentiels (1).

Il y a cependant des végétaux qui croissent à l'ombre et qui acquièrent conséquemment du carbone en l'absence des rayons directs du soleil. Il faut admettre qu'alors ces végétaux trouvent ce principe dans le sol où ils le puisent par leurs racines, et qu'ils en absorbent en même temps par leurs feuilles sous l'influence de la lumière diffuse.

La linaire (*Linaria cymbalaria*), le saxifrage (*Saxifraga filipendula*), le lierre, la petite pervenche, etc., sont de ce nombre. Ces plantes croissent à l'ombre, mais avec beaucoup plus de lenteur que lorsqu'elles sont exposées au soleil. On rencontre dans les lieux obscurs des forêts des végétaux qui s'y maintiennent en vie, mais généralement leur crois-

(1) Au mois de juin, je mis dans une grande caisse avec sa terre une jeune betterave en pleine végétation, et je la plaçai dans une situation où elle ne pouvait pas recevoir les rayons du soleil.

Au moment où je fis cette opération, les betteraves voisines contenaient 3,79 pour 100 de sucre.

Cette betterave resta exposée pendant trois mois à l'ombre absolue; ses plus grandes feuilles jaunirent et il en poussa de petites au centre du collet.

Quand je l'arrachai de terre, je remarquai qu'elle n'avait pris aucun développement; sa longueur était d'environ 10 centimètres et sa plus grande largeur 25 millimètres. Elle ne pesait que 24 grammes. J'en fis l'analyse et je constatai *qu'elle ne contenait plus aucune trace de sucre.*

sance a lieu au printemps, alors que les arbres ne sont encore couverts que de bourgeons.

Les autres végétaux étudiés dans le chapitre précédent expirèrent également pendant la nuit des quantités peu abondantes de gaz carbonique, et généralement ce qu'ils perdaient à l'obscurité n'était qu'une fraction de ce qu'ils absorbaient en une heure sous l'influence des rayons solaires.

Pois.

Le 7 mai, les trois plantes de pois expirèrent pendant la nuit 24 centimètres cubes d'acide carbonique; en une heure de soleil (expérience II) elles en avaient absorbé 80 centimètres cubes.

Framboisier.

Le 13 mai, cette plante expira, dans l'intervalle d'une nuit, 27 centimètres cubes d'acide carbonique; en une heure elle en avait absorbé, par un soleil incertain (expérience III), 96 centimètres cubes.

Lilas.

Le lilas perdit pendant la nuit (26 mai) 29 centimètres cubes d'acide carbonique. En une heure de soleil (expérience IV) il avait fixé le carbone de 115 centimètres cubes d'acide carbonique.

Féverolle.

Le 8 juin, la féverolle exhala 13 centimètres cubes d'acide carbonique. Pendant le jour elle en avait décomposé, en une heure d'insolation, 93 centimètres cubes (expérience V).

Soleil.

Enfin le tournesol (*Helianthus annuus*) expira pendant la nuit (10 juillet) 34 centimètres cubes d'acide carbonique. Pendant le jour il en avait décomposé 152 centimètres

cubes. On peut faire pour cette plante un rapprochement analogue à celui que j'ai fait pour le colza, et constater ainsi qu'elle peut trouver dans l'atmosphère la plus grande partie du carbone nécessaire à son développement.

Si on suppose cette plante soumise pendant quinze heures au soleil, ce qui lui arrive souvent à l'époque où elle est en végétation, elle absorbe alors

En acide carbonique................	2280cc
En une nuit, elle expire.............	34
Différence.....	2246

c'est-à-dire qu'en un seul jour elle peut, dans cette supposition, fixer le carbone d'environ 4gr,5 d'acide carbonique, *c'est-à-dire plus de* 1gr,2 *de carbone pendant ce laps de temps.*

On sait que le tournesol, dont la végétation a lieu pendant les mois les plus chauds de l'année, est une plante qui croît avec une rapidité excessive quand ses racines peuvent puiser dans un sol humide les éléments essentiels à sa nutrition, et qu'en outre les feuilles sont exposées aux rayons du soleil.

Nous venons de voir que pendant la nuit les végétaux n'expirent généralement que des proportions insignifiantes d'acide carbonique comparativement à ce qu'ils peuvent absorber sous l'influence des rayons solaires. Souvent il leur suffit de quelques minutes d'insolation pour se récupérer du carbone qu'ils peuvent avoir perdu pendant l'obscurité. J'ai confirmé ce fait par des expériences directes de la manière suivante.

Le soir je transportais mon appareil dans mon jardin, et je le plaçais en un lieu bien découvert, exposé le matin aux premiers rayons du soleil. Je laissais la plante à observer sous la cloche pendant toute la nuit, et le lendemain, dès que cet astre avait frappé les feuilles de cette plante, j'observais l'heure et j'attendais pendant trente minutes.

Ce temps écoulé, je faisais marcher l'aspirateur, et j'ai

constaté que le plus souvent, après ces trente minutes d'insolation, il ne restait plus de traces d'acide carbonique. La plante avait réabsorbé tout ce qu'elle avait expiré pendant la nuit.

Les végétaux sur lesquels j'ai fait cette observation sont :
Le framboisier,
Le lilas,
La féverolle,
La lychnide (*Lychnis chalcedonica*),
Le soleil.

On a vu précédemment qu'il fallait généralement moins de trente minutes à ces plantes pour absorber une quantité d'acide carbonique égale à celle qu'elles avaient expirée pendant la nuit. Mais le matin, lorsque le soleil est peu élevé au-dessus de l'horizon, ses rayons agissent obliquement sur les végétaux, et j'ai observé plusieurs fois qu'à ce moment ils ont moins d'efficacité.

V.

On sait que quelques physiologistes ont annoncé que pendant le jour aussi bien que pendant la nuit les végétaux aspirent par leurs racines de l'acide carbonique dans le sol ; que sous l'influence de la lumière ce gaz est décomposé, mais que pendant l'obscurité il passe à travers le tissu végétal à peu près comme l'huile monte par capillarité dans une mèche de coton.

Si cette hypothèse était vraie d'une manière absolue, si l'expiration nocturne était la mesure de la quantité de gaz carbonique qui pénètre dans un végétal par ses racines, il serait prouvé que la presque totalité du carbone qui entre dans la constitution est assimilée directement par les feuilles, puisque j'ai démontré que l'expiration nocturne est peu considérable comparativement à l'inspiration diurne exercée par ces organes.

Il est probable toutefois que pendant le jour la quantité

d'acide carbonique qui est fournie aux végétaux par leurs racines est plus élevée que celle qui leur parvient par la même voie pendant la nuit.

Dans le désir de jeter quelque lumière sur cette question, j'ai fait plusieurs expériences qui n'ont pas donné des résultats concluants, mais qui cependant ne sont pas sans intérêt.

On a vu précédemment (expérience IV) qu'une féverolle n'a pas exhalé à la lumière diffuse de traces d'acide carbonique.

Pendant la même journée, je fis passer par le trou inférieur du pot un courant rapide de gaz carbonique, et faisant fonctionner l'aspirateur, l'eau de baryte du récipient D resta parfaitement limpide.

On a vu pareillement que cette plante, pendant la nuit, avait expiré 13 centimètres cubes de gaz carbonique.

La nuit suivante, je fournis encore de l'acide carbonique aux racines. Le dépôt de carbonate de baryte fut sensiblement le même que celui de la veille. Cette plante n'avait donc rien aspiré de l'acide carbonique qui avait été mis en contact avec ses organes radiculaires.

Évidemment, si pendant la dernière nuit la féverolle avait exhalé une plus grande quantité de gaz carbonique, le problème était résolu, et on était autorisé à proclamer la vérité de l'hypothèse prématurément introduite dans la science, mais, comme il n'en a pas été ainsi, la question reste indéterminée.

Il ne serait pas rationnel sans doute de conclure de cette observation, qu'il n'entre pas dans la plante par ses racines une certaine quantité de gaz carbonique. Ce gaz étant probablement aspiré à l'état de dissolution dans l'eau, on conçoit que dans la plupart des cas les racines en trouvent suffisamment dans le sol où elles se développent et qu'un excès leur devient inutile. Toutefois l'absorption de l'eau étant limitée, en la supposant même saturée de son volume

d'acide carbonique, la quantité de carbone qui peut pénétrer par cette voie dans le végétal est moindre que ce qu'il acquiert par ses organes foliaires (1).

Du reste, il ne paraît pas douteux que les végétaux acquièrent du carbone par l'intermédiaire de leurs organes radiculaires.

M. Boussingault ayant démontré que l'air confiné dans le sol peut contenir jusqu'à 10 pour 100 d'acide carbonique, il est incontestable que ce gaz est appelé à exercer une fonction importante dans le phénomène de la nutrition végétale. On trouve constamment de l'acide carbonique en dissolution dans la séve des plantes, et j'ai remarqué enfin, il y a peu de temps, que si l'on arrose deux jeunes carottes rigoureusement pareilles d'abord et croissant dans le même sol, l'une avec de l'eau ordinaire, l'autre avec la même eau saturée de gaz carbonique, celle-ci se développe avec plus de rapidité que la première (2).

L'expiration nocturne est probablement en grande partie le résultat d'une action chimique exercée sur la plante elle-même.

---

(1) Le physicien anglais Hales a trouvé que par la transpiration une plante de soleil de 3 pieds et demi de hauteur (mesures anglaises) (1^m,067), exhalait en douze heures de jour 1 livre 4 onces d'eau (567 grammes).

Si l'on suppose au maximum cette eau saturée de son volume de gaz carbonique, cette plante en aurait absorbé, en douze heures, 567 centimètres cubes.

On a vu précédemment qu'un hélianthe de 35 centimètres de hauteur peut décomposer par ses feuilles, en douze heures, 1824 centimètres cubes de gaz carbonique : c'est une quantité plus que triple pour une plante trois fois plus petite.

Hales observa en outre que pendant une nuit chaude, sèche et sans aucune rosée sensible, la transpiration n'était que d'environ 3 onces, mais qu'aussitôt qu'il y avait tant soit peu de rosée, il ne se faisait plus de transpiration. Il résulterait de là que pendant la nuit les plantes n'absorberaient que peu d'acide carbonique par leurs racines et le plus souvent pas du tout.

(2) Des observations analogues ont été faites il y a longtemps par Sennebier, Ruckert, et, plus récemment, par M. Lecoq, professeur d'histoire naturelle à la Faculté des Sciences de Clermont (Puy-de-Dôme).

Un végétal détaché de sa racine et mis le pied dans l'eau pure, expire pendant la nuit du gaz carbonique, en quantité moindre toutefois que lorsqu'il est encore pourvu de ses organes radiculaires. Si on le laisse en permanence sous la cloche de mon appareil en ayant soin d'éviter qu'il absorbe du gaz carbonique, il continue à en exhaler pendant les nuits suivantes.

J'ai fait la même observation avec des plantes de colza, des fèves dont les racines plongeaient dans de l'eau distillée.

Une belle fritillaire impériale, végétant dans un grand pot, fut placée sous la cloche de mon appareil dans la situation représentée *fig*. 3.

Pendant toute la nuit, elle expira 23 centimètres cubes d'acide carbonique.

Le lendemain matin je coupai la tige au niveau du sol. J'enlevai le pot et je mis l'extrémité inférieure de cette tige dans un flacon d'eau pure couverte d'une couche d'huile. La nuit suivante la quantité d'acide carbonique expirée fut de 16 centimètres cubes.

On peut conclure de ces expériences que le gaz carbonique exhalé pendant la nuit tire son origine de la tige et des racines. Toutefois dans des circonstances exceptionnelles, lorsqu'une plante transpire pendant l'obscurité, il est probable qu'elle en emprunte au sol environnant une petite quantité, qui passe dans ses tissus sans être décomposée.

Je ne m'étendrai pas davantage sur l'absorption du gaz carbonique par les racines, me réservant de faire connaître ultérieurement les expériences que j'ai entreprises sur ce sujet. Toutefois j'ai cru devoir présenter les observations par lesquelles je viens de terminer ce Mémoire, afin de n'être pas accusé d'attribuer aux feuilles une part trop exclusive dans l'assimilation du carbone par les végétaux.

Conclusions.

Des expériences qui précèdent on peut conclure :

1°. Que les végétaux exposés à l'ombre exhalent presque tous, dans leur jeunesse, une petite quantité d'acide carbonique.

2°. Le plus souvent, dans l'âge adulte, cette exhalation cesse d'avoir lieu.

3°. Un certain nombre de végétaux possèdent cependant la propriété d'expirer de l'acide carbonique à l'ombre pendant toutes les phases de leur existence.

4°. Au soleil les plantes absorbent et décomposent de l'acide carbonique par leurs organes foliaires avec plus d'activité qu'on ne le supposait jusqu'aujourd'hui. Si l'on compare la quantité de carbone qu'elles assimilent ainsi avec celle qui entre dans leur constitution, on est obligé de reconnaître que c'est dans l'atmosphère, sous l'influence des rayons du soleil, que les végétaux puisent une grande partie du carbone nécessaire à leur développement.

5°. La quantité d'acide carbonique décomposée pendant le jour au soleil par les feuilles des plantes est beaucoup plus considérable que celle qui est exhalée par elles pendant toute la nuit. Le matin il leur suffit souvent de trente minutes d'insolation pour se récupérer de ce qu'elles peuvent avoir perdu pendant l'obscurité.

Je suis bien éloigné de penser que les faits que je viens d'exposer sont suffisamment étendus pour ne laisser désormais aucune incertitude dans l'esprit sur le rôle de l'acide carbonique dans la végétation.

Je suis convaincu plutôt que je n'ai fait que l'ébauche d'une série de recherches qu'il ne sera pas donné à un seul observateur de compléter, et je ne doute pas que d'autres après moi, abordant le même sujet, sauront découvrir dans cette voie féconde des phénomènes nouveaux, des horizons encore inaperçus.

En effet, il ne suffit plus aujourd'hui d'avoir la preuve que la vie végétale puise dans l'océan atmosphérique une partie des éléments nécessaires à son développement, il faudra désormais que l'observateur, abordant les détails, étudie les causes complexes qui peuvent modifier ce phénomène, telles que la nature du sol, son humidité et sa composition chimique; la forme mille fois variable des végétaux et de leurs feuilles, leur coloration, les appendices dont ils sont doués et surtout l'époque de leur existence; la température de l'air, l'influence des saisons, l'inclinaison des rayons solaires, etc., etc. Ce sujet est immense et hérissé de difficultés comme toutes les études qui ont pour but les lois de la vie, mais nul autre peut-être ne peut offrir à l'observateur plus de jouissances intellectuelles, plus de satisfaction morale.

C'est le sort de toutes les acquisitions de l'esprit de reculer les bornes de la science à mesure que de nouvelles vérités viennent enrichir le domaine des connaissances de l'homme. La nature, comme le Protée antique, multiplie ses formes sous les regards de l'observateur, et lorsque celui-ci saisit un de ses arcanes, il reconnaît que pour une loi acquise mille problèmes nouveaux se révèlent à son intelligence et lui imposent une nouvelle activité.

RECHERCHES POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES BASES ORGANIQUES (Suite) (1);

PAR M. A.-W. HOFMANN.

V. — *Action du bibromure d'éthylène sur la triméthylamine.*

Dans plusieurs Notes précédentes, j'ai fait connaître l'action des chlorures et bromures diatomiques et tétra-

(1) *Voir* page 197.

tomiques sur l'*aniline*. Les résultats ayant été obtenus dans l'étude d'une *monamine primaire*, dérivant d'un alcool aromatique, je m'abstiens d'en décrire les conclusions théoriques suggérées dès à présent par mes expériences, et j'attendrai la fin de recherches analogues entreprises avec des monamines primaires appartenant à la série des alcools ordinaires, telles que la méthylamine, l'éthylamine et l'amylamine.

Comme ces bases ne s'obtiennent que difficilement en assez grande quantité, mes expériences sur ce sujet ne marchent pas très-vite, de sorte que j'ai été obligé de suivre en même temps l'autre direction qui s'ouvre dans cette recherche, c'est-à-dire l'examen de l'action des bromures diatomiques et triatomiques sur les *monamines secondaires* et *tertiaires*.

Le sujet admettant une subdivision naturelle, je demande la permission de soumettre à l'Académie mes résultats à mesure qu'ils s'obtiendront.

J'ai commencé cette étude par celle des monamines tertiaires dont le représentant le plus accessible est la triméthylamine qu'on peut préparer facilement en assez grande quantité.

La triméthylamine dissoute dans l'eau ou dans l'alcool ne tarde pas à attaquer le bibromure d'éthylène, même à la température ordinaire; mais pour que la réaction soit complète, il faut une digestion de plusieurs jours et une agitation fréquente. Le temps nécessaire pour la réaction est considérablement diminué quand on soumet le mélange des deux corps dans un matras d'essayeur scellé à la lampe à une température de 40 à 50 degrés. Pour prévenir des complications, il est à désirer qu'on évite une température plus élevée et qu'on maintienne toujours un excédant de bibromure d'éthylène.

En adoptant ces précautions, on voit se séparer du mélange des deux corps un sel blanc cristallin dont la forma-

tion continue jusqu'à ce que le liquide ait acquis une réaction acide. Une quantité considérable de ce sel est dissoute dans l'eau, il est donc convenable de recueillir l'excédant de bibromure par la distillation et d'évaporer à siccité le liquide restant dans la cornue. La masse saline sèche, séparée par un lavage à l'alcool absolu froid d'une matière jaunâtre déliquescente, et cristallisée une ou deux fois dans l'alcool absolu bouillant, fournit de magnifiques aiguilles blanches, extrêmement solubles dans l'alcool bouillant, beaucoup moins dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Ce sel peut être chauffé à l'ébullition avec les alcalis fixes sans dégager la moindre trace d'une vapeur alcaline. Cette propriété aide à constater l'absence des impuretés dans le nouveau sel.

L'analyse de ce corps m'a conduit à des résultats bien inattendus. Il renferme

$$C^{10} H^{13} Az Br^2,$$

et se forme évidemment par l'union simple de 1 équivalent de triméthylamine et de 1 équivalent de bibromure d'éthylène

$$C^6 H^9 Az + C^4 H^4 Br^2 = C^{10} H^{13} Az Br^2.$$

Dans ce composé le brome existe sous deux formes différentes. L'addition du nitrate d'argent ne précipite en effet que la moitié de cet élément à l'état de bromure d'argent; l'autre moitié n'est pas même attaquée par une ébullition prolongée avec un excédant de nitrate argentique. On a obtenu un résultat très-différent en faisant digérer la solution avec de l'oxyde d'argent, récemment précipité. Cet oxyde sépare promptement la totalité du brome à l'état de bromure argentique.

En traitant le nouveau sel par le nitrate argentique, séparant le bromure d'argent par un filtre et précipitant l'excédant d'argent par l'acide chlorhydrique, on obtient par le bichlorure platinique un sel octaédrique difficilement

soluble dans l'eau froide, mais soluble dans une assez grande quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, cette solution dépose le sel à l'état cristallin. Il renferme

$$C^{10} H^{13} Br Az Cl, Pt Cl^{2}.$$

Le trichlorure d'or produit un sel analogue, cristallisant, par le refroidissement de sa dissolution dans de l'eau bouillante, en aiguilles superbes d'un jaune d'or et renfermant

$$C^{10} H^{13} Br Az Cl, Au Cl^{3}.$$

Après le traitement par l'oxyde d'argent, la solution fournit des résultats très-différents. Le produit qui résulte de cette action est un liquide fortement alcalin qui, saturé par l'acide bromhydrique, ne fournit plus le sel primitif, mais un bromure déliquescent. Transformée en chlorhydrate, la nouvelle substance n'est précipitée par le bichlorure platinique qu'après une évaporation prolongée. Le sel de platine ainsi obtenu cristallise en octaèdres très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et renfermant

$$C^{10} H^{12} Az Cl, Pt Cl^{2}.$$

Le trichlorure d'or fournit une combinaison semblable au sel d'or, dont j'ai fait mention tout à l'heure; elle a la composition suivante :

$$C^{10} H^{12} Az Cl, Au Cl^{3}.$$

L'action du bibromure d'éthylène sur la triméthylamine et la transformation subséquente du corps produit dans la première phase du procédé, s'expliquent facilement. Les deux substances s'unissent à équivalents égaux, le produit de la réaction étant le bromure d'un ammonium dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le méthyle, et le 4e par une molécule composée, $C^{4} H^{4} Br$ (éthyle bromé?), molécule d'une capacité de substitution monatomique. En conséquence, on pourrait appeler ce sel

d'ammonium *bromure de triméthyle-brométhyle-ammonium* :

$$C^{10} H^{13} Az Br^2 = \left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ (C^4 H^4 Br)' \end{matrix} \right\} Az Br.$$

L'ammonium composé de ce bromure est doué d'une stabilité très-grande, fait bien prouvé par sa manière d'être avec le nitrate d'argent et par la formation de sels de platine et d'or. Mais tous mes efforts pour obtenir la base à l'état libre ont échoué. Sous l'influence de l'oxyde d'argent, le bromure donne une solution alcaline possédant toutes les propriétés d'un oxyde d'ammonium composé. Toutefois le corps en solution n'appartient pas à la même série, les éléments de l'acide bromhydrique ayant été séparés du métal composé primitif :

$$\left. \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ (C^4 H^4 Br)' \end{matrix} \right\} Az Br + 2 Ag O = 2 Ag Br + \left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^3 H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right\} Az O, HO.$$

Le composé ainsi obtenu pourrait être désigné sous le nom d'*hydrate d'oxyde de triméthyle-vinyle-ammonium*.

J'ai constaté par l'expérience que le bromure bromé est loin d'être le seul produit de l'action du bromure d'éthylène sur la triméthylamine, quoique dans les circonstances favorables il paraisse être le résultat principal. Une portion du bibromure se scinde comme d'habitude en acide bromhydrique et en bromure de vinyle, et, par conséquent, on trouve toujours parmi les produits de la réaction du bromhydrate de triméthylamine et une certaine quantité de ce même bromure de triméthyle-vinyle-ammonium qui se forme par l'action de l'oxyde d'argent sur le bromure bromé :

$$2\left[\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az \Bigg] + C^4H^4Br^2 = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az\,Br + \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^4H^3 \end{matrix}\right\} Az\,Br.$$

En effet, il paraît que lorsque la température est élevée et qu'on maintient un excédant de bibromure, l'équation précédente exprimerait la phase principale de la réaction. Dans les conditions citées, le liquide contenu dans le tube digesteur où l'on fait l'expérience avait acquis une couleur jaune foncé; après avoir repris dans l'eau le produit de la réaction, évaporé la solution et soumis le résidu à un traitement approprié, on a obtenu en dernier lieu le sel

$$C^{10}H^{12}Az\,Br = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^4H^3 \end{matrix}\right\} Az\,Br,$$

à l'état de pureté, une grande quantité de bromhydrate de triméthylamine restant en dissolution. Mais il est possible que même dans cette réaction le composé vinylique ne soit qu'un produit secondaire formé par la décomposition du bromure bromé sous l'influence d'un excès de triméthylamine :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ (C^4H^4Br)' \end{matrix}\right\} Az\,Br + \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az\,Br + \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^4H^3 \end{matrix}\right\} Az\,Br.$$

L'action du bibromure d'éthylène sur la triméthylamine, variée comme elle est, prend une complication nouvelle par l'influence d'une chaleur prolongée. L'ébullition paraît faciliter la formation d'un quatrième bromure qui est aussi produit à froid, quoique en plus petite quantité. L'étude de cette combinaison n'est pas encore terminée.

J'ai établi par l'expérience que la triéthylamine et la triamylamine traitées par le bibromure d'éthylène donnent

lieu à des réactions semblables. Cependant je n'ai pas étudié d'une manière spéciale les corps ainsi formés; ils sont d'ailleurs assez caractérisés par la théorie.

L'action inattendue du bibromure d'éthylène sur les monamines tertiaires fournit une nouvelle preuve que nos formules rationnelles ne sont, après tout, que l'expression des réactions spéciales.

Sous l'influence des alcalis la liqueur des Hollandais bromée se comporte comme un sel double de deux combinaisons monatomiques :

$$(C^4 H^3)' Br + H Br.$$

La manière d'être de la liqueur bromée avec les sels d'argent, l'aniline, etc., la caractérisent comme une véritable combinaison diatomique :

$$(C^4 H^4)'' Br^2.$$

En dernier lieu on trouve que les éléments du même corps se groupent suivant les conditions de la réaction s'arrangeant en combinaison monatomique dont la constitution pourrait se représenter par la formule

$$(C^4 H^4 Br)' Br.$$

Il est évident que les trois formules

$$(C^4 H^3)' Br,\ H Br,$$
$$(C^4 H^4)'' Br^2,$$
$$(C^4 H^4 Br)' Br,$$

ne représentent la constitution de la liqueur des Hollandais bromée que par rapport à certaines conditions spéciales; l'arrangement absolu des molécules nous est entièrement inconnu; nous ignorons même si jamais il sera accessible à l'expérience.

PRÉPARATION DE L'IODURE DE CALCIUM ET DU CALCIUM;

PAR MM. LIÈS-BODART ET JOBIN.

Iodure de calcium.

Le minerai le plus convenable pour préparer l'iodure est le sulfate de chaux naturel ou gypse.

On prend 8 parties de plâtre calciné que l'on mélange très-intimement avec 3 parties de charbon. La matière est portée au rouge blanc pendant une heure environ dans un creuset de terre.

Le sulfure ainsi obtenu est mis en suspension dans l'eau, et on projette peu à peu de l'iode en agitant fréquemment jusqu'à ce que le liquide, qui s'échauffe considérablement pendant l'opération, ne se décolore plus après une nouvelle addition d'iode. On ajoute alors un peu de chaux éteinte et on abandonne le liquide à lui-même pendant quelques heures.

Les oxydes étrangers, provenant du gypse ou du charbon, l'alumine, la silice, le fer, le manganèse, restent précipités. On filtre la liqueur, qui est incolore et un peu alcaline; puis on évapore rapidement jusqu'à siccité complète.

On retire du feu quand l'iode commence à se dégager. La croûte d'iodure est détachée et mise dans un creuset de porcelaine fermé par son couvercle; on place ce creuset dans un second en terre en remplissant les vides de poussier de charbon, et l'on met le couvercle. On chauffe pendant une demi-heure au moins.

Après le refroidissement, on brise le creuset de porcelaine, et l'on détache l'iodure qui se présente sous forme de larges lames d'un éclat nacré qui rappellent le chlorure de magnésium, et qui, comme celui-ci, se laisse facilement écraser sous le pilon, bien différent du chlorure de calcium ainsi que des iodures de strontium et de barium, qui sont

beaucoup plus résistants, sans structure micacée, et indécomposables par le sodium.

Calcium.

Ce métal si répandu dans la nature, dont le rôle géologique est si considérable, et qui n'avait encore été obtenu qu'avec difficulté et en petite quantité par la pile, s'obtient avec facilité en décomposant, à la chaleur rouge, l'iodure de calcium anhydre par le sodium.

A cet effet on dispose, dans un creuset cylindrique de fer dont le couvercle ferme à vis, une partie de sodium que l'on recouvre de 7 parties d'iodure de calcium.

On visse le couvercle, puis on chauffe le creuset lentement au rouge sombre pendant une demi-heure; la température est ensuite portée jusqu'au rouge vif, que l'on maintient pendant une heure et demie, et même deux heures si l'on opère sur des quantités un peu notables, en évitant avec soin d'atteindre le rouge blanc, car la réaction inverse aurait lieu : le calcium formé chasserait de nouveau le sodium très-volatil.

Pendant que le creuset est rouge, on lui imprime de temps à autre un léger mouvement giratoire à l'aide de pinces.

Après le refroidissement complet, on dévisse le couvercle et l'on détache avec soin la matière qui s'y trouve.

Tantôt le calcium forme un seul culot à la surface; il est si adhérent à la gangue, qu'on ne peut jamais l'en détacher complétement. Souvent le calcium est recouvert de petits champignons de sodium.

Tantôt le métal est disséminé dans la gangue sous forme de globules de toutes dimensions, très-brillants au moment où on les détache.

Dans les expériences où la réaction a été très-incomplète, on trouve au milieu du sodium des parties plus solides de calcium non allié. Quand on abandonne le morceau à l'air,

la partie extérieure attire l'humidité et se transforme en soude déliquescente; le calcium ne tarde pas à apparaître sous forme de petites masses cristallines.

Le calcium a une couleur jaune pâle qui contraste avec la nuance grisâtre du magnésium; il est très-éclatant lorsqu'il a été récemment décapé, mais il ne tarde pas à se ternir.

Sa dureté, moindre que celle du zinc, est supérieure à celle de l'étain. A l'aide d'un ciseau tranchant, on peut le couper : les faces montrent quelquefois çà et là des cavités remplies de gangue. Sous le marteau il se laisse aplatir.

Plongé dans le chloroforme, il tombe au fond de ce liquide, tandis qu'il surnage le bichlorure de carbone; sa densité est encore un peu supérieure à celle d'un mélange à volumes égaux des deux liquides : elle ne dépasse donc guère 1,55.

Abandonné à l'air, sa surface s'altère assez rapidement; sous l'huile de naphte, elle est habituellement d'un gris brunâtre. Un morceau de métal, laissé à l'air libre pendant vingt-quatre heures, a été attaqué à une profondeur de 2 millimètres : il se forme un hydrocarbonate très-blanc, analogue à celui que donne la chaux dans les mêmes circonstances.

Le calcium conserve indéfiniment son éclat, lorsque après l'avoir décapé on le met dans un flacon bien bouché avec des fragments de gangue provenant de sa préparation.

Il décompose l'eau avec assez d'énergie, mais n'agit que faiblement sur une dissolution concentrée de soude.

Il attaque l'alcool ordinaire, mais n'agit pas sur l'alcool absolu.

Lorsqu'on le chauffe au rouge, il brûle en formant une gerbe d'étincelles tellement éclatantes, que l'œil en est vivement impressionné pendant quelques minutes.

RECHERCHES SUR LA MATIÈRE COLORANTE DU VIN;

PAR M. A. GLÉNARD,

Professeur de Chimie à l'École de Médecine de Lyon.

Le travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie n'est que la première partie, le premier chapitre d'une étude que j'ai entreprise dans un but dont l'utilité ne sera contestée par personne.

Appelé fréquemment à analyser des vins saisis sous la prévention de falsification, je n'ai pu moins faire d'être frappé des difficultés considérables que l'on éprouvait à constater la présence dans le vin d'une matière colorante étrangère. Après avoir passé en revue, expérimenté toutes les réactions, tous les procédés indiqués par les auteurs, j'ai pu me convaincre qu'ils étaient tous incertains, insuffisants, à ce point de laisser habituellement l'expert dans le doute, dans l'impossibilité de se prononcer. La chimie légale, à mon avis, est en quelque sorte désarmée en face des falsificateurs qui colorent leur vin à l'aide de substances étrangères. Et cependant, découvrir la coloration artificielle d'un vin, c'est là la clef qui permet le plus souvent de constater la nature factice d'un liquide vineux. Mais il faut le reconnaître, il y a là des difficultés sérieuses à vaincre et de plus d'un genre; difficultés qui viennent du vin lui-même, lequel variant dans sa nature, dans sa constitution, ne se montre pas toujours identique à lui-même; puis difficultés qui proviennent de l'habileté même des falsificateurs, lesquels n'emploient pas tel ou tel colorant rouge indistinctement, mais bien certaines substances choisies avec beaucoup d'art, de manière à mettre en défaut les procédés de la science.

D'autre part la chimie, en ce qui concerne l'analyse d'un

vin au point de vue de la matière colorante, ne procède pas, on doit l'avouer, avec sa méthode habituelle. Les procédés imaginés dans ce but ne sont pas rationnels, mais empiriques; ils ne dérivent pas de la connaissance parfaite du principe colorant du vin, de sa nature, de ses propriétés, étudié comme être distinct, mais simplement de la comparaison des effets produits par certains agents sur le vin, liquide complexe, et sur des liquides colorés d'une autre nature. Voilà sans doute pourquoi nous ne possédons pas de moyen sûr pour reconnaître les falsifications du vin par des matières colorantes étrangères; car il est évident que pour arriver à distinguer nettement un individu parmi plusieurs autres de la même espèce, il faut d'abord connaître cet individu, ses traits, ses allures, sa manière d'être. Or c'est là précisément ce que l'on ignore quant au principe colorant du vin; c'est donc là ce qu'il est nécessaire d'apprendre avant tout.

C'est donc par l'étude de la matière colorante du vin que j'ai commencé les recherches dont je vais faire connaître les résultats.

Procédé d'extraction de la matière colorante du vin.

Je n'ai pas l'intention de faire ici l'historique des divers essais, peu nombreux d'ailleurs, qui ont été tentés dans le but d'isoler le principe colorant du vin : ce serait faire l'histoire des tentatives infructueuses qui n'ont fourni que de vagues notions sur la matière. Cependant je dois faire mention des recherches de M. Mulder que j'ai connues par le livre remarquable de M. Maumené (1), trop tardivement pour en faire mon profit, et qui, bien qu'elles ne l'aient pas conduit à un produit pur, l'ont cependant, mais par un procédé compliqué, amené bien près de la vérité.

---

(1) Maumené, *Travail des vins* (1858).

L'extraction du principe colorant du vin présente des difficultés sérieuses, en raison des matériaux avec lesquels il est mélangé, et presque combiné de telle sorte que, bien que les divers principes du vin ne soient pas tous solubles dans les mêmes véhicules, cependant ils s'entraînent mutuellement dans les dissolutions.

J'ai essayé pour opérer cette extraction un grand nombre des procédés employés habituellement pour isoler les matières colorantes; aucun ne m'a réussi. Enfin, après bien des tentatives infructueuses dont le détail serait long et inutile, j'en ai imaginé un que je vais décrire, qui réussit parfaitement, et qui est susceptible de nombreuses applications.

Dix bouteilles de vin des environs de Villefranche (Rhône), vin rouge assez coloré, nouveau, non collé, ont été versées dans une grande terrine. On y a ajouté du sous-acétate de plomb jusqu'à cessation du précipité. Le vin s'est décoloré; le précipité coloré en bleu a été lavé plusieurs fois par décantation, puis récolté sur des filtres où il a été encore lavé.

Ce précipité a été séché avec soin à la température de 100 à 110 degrés, puis pulvérisé finement.

Il a été alors introduit dans un appareil à déplacement et arrosé avec de l'éther anhydre dans lequel on avait fait dissoudre du gaz acide chlorhydrique.

Au contact de la solution éthérée d'acide chlorhydrique le précipité bleu s'est transformé : il est devenu rouge vif. On a eu soin de ne mettre de l'éther acide que ce qu'il en fallait pour saturer l'oxyde de plomb.

Bientôt l'éther s'est écoulé par la partie inférieure de l'appareil après avoir traversé la colonne de précipité plombique et y avoir laissé l'acide chlorhydrique qu'il contenait. L'éther qui s'écoulait le premier avait une teinte jaune un peu brunâtre, une forte réaction acide. On a lavé avec de l'éther pur jusqu'à ce que celui-ci ne présentât plus de

réaction acide. Ce lavage est essentiel et doit être poussé à bout, sous peine d'échouer plus tard pour l'altération de la matière colorante.

Par l'évaporation du liquide éthéré, j'ai retiré diverses matières que je me borne à mentionner dans ce moment, ne voulant m'occuper dans cette Note que de ce qui concerne le principe colorant. Ces matières sont de l'acide tartrique, du tanin, un acide cristallisé fusible et volatil sans décomposition, sans résidu, une matière grasse brune, une matière comme cireuse.

Le précipité bien lavé à l'éther est séché à l'air libre pour le débarrasser de l'éther qu'il retient, puis introduit dans un matras et mis en digestion avec de l'alcool rectifié à 36°,6. L'alcool se colore aussitôt en un rouge vif d'une intensité, d'une richesse extraordinaire et d'une nuance très-belle, tandis que le précipité se décolore. On jette sur un filtre, on lave avec de l'alcool tant que celui-ci passe coloré, puis on distille au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une très-petite quantité de liquide. On laisse refroidir et on mêle le résidu avec quatre ou cinq fois son volume d'eau distillée. Si les lavages à l'éther ont été bien faits, de manière à enlever parfaitement les acides, la matière colorante se sépare alors presque entièrement sous la forme de flocons rouges, car elle est à peine soluble dans l'eau : mais s'il reste des acides dans le résidu, une portion de la matière colorante reste en dissolution et colore le liquide en rouge plus ou moins foncé.

On recueille cette matière sur un filtre et on lave à l'eau distillée ; ce lavage n'en fait perdre qu'une bien petite quantité, car l'eau est à peine teintée en rose.

Cette matière, c'est le principe colorant du vin. Humide, elle est d'un rouge brun lie foncée, sans éclat ; si elle est séchée en masse, elle paraît presque noire ; mais si on la réduit en poudre, elle est d'un beau rouge violacé ; si la des-

siccation s'est faite vers 100 à 120 degrés, elle est d'un rouge brun.

Elle est à peine soluble dans l'eau, un peu plus à chaud qu'à froid (1). Elle est assez soluble dans l'alcool; il suffit d'une très-faible quantité de cette matière pour colorer l'alcool en un beau rouge cramoisi.

Elle ne paraît pas susceptible de cristalliser. Lorsqu'elle est en solution dans l'alcool, elle ne s'en sépare que par l'évaporation complète du dissolvant, elle reste alors sous la forme d'un vernis. Si la solution alcoolique est faible, étendue d'eau, elle se sépare peu à peu sous la forme de flocons rouges clairs, qui, au microscope, apparaissent comme des agglomérations de granules arrondis.

Elle est soluble dans l'esprit-de-bois, insoluble dans l'éther, dans la benzine, dans le chloroforme, dans le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine.

Chauffée dans un petit tube, elle ne se volatilise point; elle se boursoufle et se décompose en donnant une odeur particulière, un liquide acide, et laisse un charbon volumineux. Sur la lame de platine elle brûle sans laisser de cendre.

Cette matière sèche paraît inaltérable à l'air et dans l'oxygène. Mêlée avec un peu d'eau et abandonnée dans un tube plein d'oxygène sur le mercure, au bout de plusieurs heures elle n'avait pas absorbé trace de ce gaz. Mais en introduisant sous la cloche un fragment de potasse caustique, elle s'altère immédiatement, devient brune foncée. 2 centigrammes environ; placés dans ces conditions, avaient absorbé, en moins de deux heures, 8 centimètres cubes d'oxygène.

Une ébullition un peu prolongée avec l'eau l'altère fortement. L'eau se couvre de pellicules irisées, la matière

---

(1) Les acides végétaux tartrique, acétique, favorisent sa solubilité dans l'eau.

colorante perd sa belle teinte rouge pour virer au brun jaunâtre, elle perd de sa solubilité dans l'alcool. Ainsi dans une expérience où j'avais évaporé à sec 1 litre de vin, puis traité le résidu par l'alcool pour séparer le bitartrate de potasse, lorsque j'ai voulu isoler la matière colorante, je n'ai plus obtenu qu'une substance peu soluble dans l'alcool qu'elle colorait en rouge de lie brunâtre sans éclat, et qui séchée avait un aspect terne bien différent de la matière primitive. Ainsi préparée, elle ressemble tout à fait aux pellicules rougeâtres qui se déposent dans les bouteilles dans lesquelles on a laissé vieillir le vin et où il s'est décoloré peu à peu.

Ce qui se passe dans ce cas, ce qu'éprouve la matière colorante, est-ce une altération dans sa constitution chimique, une modification dans sa constitution physique? Je l'ignore; je n'ai pas eu assez de matière pure pour l'analyser. Mais je me propose de l'examiner ultérieurement, car la connaissance de ce phénomène peut éclairer sur les changements qui s'accomplissent spontanément dans le vin sous l'influence du temps, ou bien qui ont lieu sous l'action de certains agents physiques, tels que la lumière. Ne sait-on pas que du vin rouge, exposé au soleil, se décolore?

Je serais disposé à croire, quant à présent, qu'il n'y a là qu'une modification physique, passage d'un état soluble à un état insoluble. La chimie organique fournit d'assez nombreux exemples de ce genre de transformation pour que ma supposition ne puisse paraître inadmissible.

Voici maintenant comment se comporte la matière colorante du vin avec les principaux agents chimiques.

On s'est servi pour les essais d'une solution hydro-alcoolique.

Avec l'acide sulfurique concentré et froid, elle ne s'altère pas, elle prend seulement du brillant; mais l'acide chaud la détruit.

L'*acide chlorhydrique* concentré ne lui fait éprouver

aucun changement. Une solution hydro-alcoolique, mêlée avec son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis soumise à l'ébullition, n'a pas changé de couleur.

L'*acide azotique* faible avive la couleur. Mais si l'on met une suffisante quantité de cet acide et qu'on abandonne le mélange quelque temps, on remarque que la couleur rouge disparaît, que le liquide devient jaune et que des flocons jaunâtres sont suspendus dans le liquide. Ce phénomène se produit presque immédiatement quand on chauffe. Le vin, traité directement et de la même manière, donne lieu aux mêmes résultats. Ce qui se produit est un composé nouveau, sorte de substance résinoïde jaune-brunâtre, qui paraît contenir les éléments de l'acide azotique dans sa composition, car elle déflagre brusquement quand on la chauffe sur une lame de platine.

Le *chlore* détruit la couleur rouge et la transforme en un composé jaune qui reste en solution.

La *potasse*, en solution excessivement étendue, donne au premier moment une coloration bleue, mais qui ne tarde pas à brunir par suite d'une altération profonde de la matière colorante. J'ai dit plus haut que, dans ce cas, il y avait absorption d'oxygène.

L'*eau de chaux* donne un précipité couleur feuille-morte, dans lequel évidemment la matière colorante se trouve altérée.

Le *carbonate de soude* se comporte comme l'alcali.

Le *bicarbonate de soude*, en solution très-faible, donne une coloration bleue qui persiste plusieurs heures.

Le *chlorure de chaux* donne un précipité jaune-brun. La liqueur est colorée en jaune.

Le *chlorure de calcium* donne un précipité bleu.

L'*alun* avive un peu la couleur rouge. Si l'on ajoute du carbonate de soude avec précaution, il se forme une laque lilas.

Acétate de plomb neutre. — Précipité franchement bleu. La liqueur est décolorée.

Sous-acétate de plomb. — Précipité d'un bleu moins pur, un peu brun.

Azotate de plomb. — Au premier moment, il ne se produit rien ; mais après quelques instants il se fait un précipité d'un rouge violacé.

Acétate de cuivre. — Précipité marron.

Bichlorure de mercure. — Pas de réaction.

Protoazotate de mercure. — Précipité volumineux, couleur lie.

Azotate de bioxyde de mercure. — Précipité brun clair.

Sulfate ferreux. — La liqueur devient violacée. Puis il se forme un précipité bleu avec une teinte violette.

Sulfate ferrique. — Précipité marron foncé, teinte rougeâtre.

Chlorure ferrique. — Le liquide devient jaune et il se fait un dépôt jaunâtre.

Chlorure stanneux. — Précipité rouge-violacé.

Nitrate d'argent. — Précipité rouge lie après quelques instants.

Telles sont les principales réactions que présente la matière colorante du vin prise à l'état pur et qui permettent de la caractériser. On pourra, en comparant ces indications avec celles qui résultent de l'action des réactifs appliqués directement sur le vin, se rendre compte de l'importance qu'il y avait d'isoler la matière colorante du vin pour en connaître les traits qui sont habituellement masqués par les matériaux qui l'accompagnent dans le vin.

Convaincu par la constance des propriétés physiques et chimiques que présentait cette matière, bien qu'obtenue dans des circonstances diverses, que c'était là un principe immédiat défini, je me décidai à l'analyser.

La moyenne de trois analyses exécutées sur la matière colorante séchée à l'étuve à une température qui n'a pas dépassé 120 degrés, a donné pour 100 parties :

Carbone	57,02
Hydrogène....	4,89
Oxygène	37,89

Ces nombres s'accordent assez bien avec la formule

C^2HO,

qui donnerait, pour 100 parties,

Carbone	57,1
Hydrogène.....	4,8
Oxygène.......	38,1

Ce serait donc un composé hydrocarboné constitué par l'union de 1 molécule d'eau avec 2 molécules de carbone.

Dans le but de contrôler cette analyse et de fixer l'équivalent de cette substance, je l'ai combinée avec l'oxyde de plomb.

Une solution hydro-alcoolique de cette matière a été précipitée par l'acétate de plomb neutre. Le précipité bien lavé a été séché à 120 degrés.

A l'analyse, j'ai trouvé que pour 1 équivalent d'oxyde plombique, il contenait 2520 grammes de matière organique. Ce chiffre 2520 représenterait donc le poids de la matière colorante qui s'unit à 1 équivalent d'oxyde plombique, par conséquent son équivalent. Or ce chiffre représente assez exactement le décuple de la formule primitive qu'avait donnée l'analyse directe diminué de 1 atome d'eau, c'est-à-dire $10(C^2HO) - HO$.

En effet, l'équivalent de $C^{20}H^{10}O^{10} = 2625$. Si on en retranche 1 atome d'eau, il se trouve réduit à 2512,5. La différence avec celui trouvé par l'analyse du sel de plomb est d'environ 8 millièmes seulement. Cette différence est insignifiante.

Du reste, j'ai analysé le sel de plomb par la combustion, et les résultats sont venus confirmer les précédents. En effet, tout calcul fait, la matière contenue dans le sel de plomb

s'est trouvée formée de

Carbone......	59,67
Hydrogène....	4,49
Oxygène......	35,84

Or ces nombres s'accordent sensiblement avec la formule

$$C^{20} H^9 O^9,$$

laquelle exige

C......	59,71
H......	4,47
O......	35,82

Ainsi, en se basant sur ces diverses données, on est autorisé à considérer la matière colorante du vin comme un composé formé de $C^{20} H^{10} O^{10}$, dans laquelle 1 équivalent d'eau peut être remplacé par 1 équivalent de base. Ce serait donc $C^{20} H^9 O^9$, HO. Le sel de plomb serait représenté par $C^{20} H^8 O^9$, PbO.

Par sa composition, la matière colorante du vin se place naturellement dans ce groupe de substances formées de carbone et d'eau sur lesquelles s'exerce l'activité végétale, et qui se présente si facilement aux métamorphoses nécessaires à l'accomplissement régulier des phénomènes de la végétation.

M. Mulder a donné le nom d'*œnocyanine* à la matière colorante qu'il a extraite du vin. Je ne connais le travail de cet habile expérimentateur que par l'extrait qu'en a donné M. Maumené dans son livre; je ne puis donc discuter les raisons qui lui ont fait adopter ce nom. Pour moi, qui considère cette matière comme naturellement rouge, qui ne l'ai vue bleue que lorsqu'elle était combinée à des bases capables de la saturer sans l'altérer, je ne puis adopter le nom que lui a donné M. Mulder. Je l'appellerai simplement *œnoline*. Ainsi, pour moi, l'œnoline sera le composé $C^{20} H^{10} O^{10}$, et j'appellerai acide *œnolique* le composé $C^{20} H^9 O^9$, qui se combine avec les bases pour former de sels.

En résumé, j'ai fait connaître dans ce Mémoire un procédé d'extraction de la matière colorante du vin, procédé nouveau et susceptible d'applications nombreuses dans l'analyse chimique; j'ai fait connaître la nature, la composition, les propriétés chimiques et physiques de cette matière; qu'en résulte-t-il au point de vue qui m'occupe particulièrement, du but que je me suis proposé d'atteindre et pour lequel j'ai entrepris ces recherches, c'est-à-dire de la découverte des matières colorantes étrangères introduites dans le vin?

Les conséquences de ce travail, en ce qui concerne l'analyse des vins, sont faciles à déduire. En effet, il y a là toute une méthode nouvelle et rationnelle pour exécuter cette analyse.

Au lieu d'opérer directement sur le vin comme on le fait habituellement, ce qui ne conduit qu'à des résultats au moins douteux, on isolera la matière colorante, et c'est sur cette substance, dégagée des matériaux qui en troublaient les réactions, qu'on exécutera les essais propres à la faire reconnaître. Par le procédé d'extraction que j'ai indiqué, les autres matières colorantes seront aussi isolées; mais il deviendra aisé de reconnaître si dans le vin examiné l'œnoline est absente ou seulement mélangée à d'autres principes colorants. Il sera d'ailleurs facile d'avoir toujours à sa disposition de l'œnoline préparée d'avance, et qui servira de type de comparaison, de manière à lever tous les doutes. Je me borne pour le moment à ces indications sommaires. J'espère pouvoir bientôt présenter à l'Académie un nouveau travail exécuté dans cet ordre d'idées, et qui embrassera les matières colorantes les plus habituellement employées pour la falsification des vins. Les essais que j'ai déjà tentés en ce sens, les résultats que j'ai obtenus m'ont vivement encouragé à suivre cette voie jusqu'au bout en me faisant espérer le succès.

SUR LES COMBINAISONS DU SUCRE AVEC LA CHAUX (1);

PAR M. EUGÈNE PELIGOT.

Le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est la suite et le développement de quelques-uns des résultats qui sont énoncés dans les *Recherches sur la nature et les propriétés des sucres* que j'ai publiées en 1838. J'ai décrit dans ce travail plusieurs composés définis formés par la combinaison du sucre ordinaire avec les bases. J'ai insisté sur la ligne de démarcation si tranchée qui sépare ce corps des autres sucres fermentescibles, lesquels, sous l'influence des alcalis, se transforment rapidement en divers acides qui saturent ces derniers, tandis que le sucre ordinaire (de canne ou de betterave) se combine avec eux et peut en être séparé sans avoir subi la moindre altération. J'ai appelé l'attention des chimistes et des fabricants sur l'action inverse des acides qui détruisent si facilement le sucre ordinaire et qui laissent le glucose intact quant à ses propriétés chimiques.

Plusieurs observations consignées dans ce travail ont servi de point de départ à divers résultats théoriques ou pratiques sur le même sujet. J'ai fait connaître un procédé

(1) Ce Mémoire a été lu à l'Académie des Sciences le 3 mai 1851. J'en avais retardé la publication désirant compléter les expériences que j'avais entreprises dans le but d'extraire des mélasses, à l'aide de la chaux, le sucre cristallisable qu'elles contiennent et que M. Dubrunfaut en tirait à cette époque au moyen de la baryte. D'autres travaux et aussi le prix élevé que les mélasses ont acquis dans ces dernières années par suite de la maladie de la vigne m'ont détourné de ces recherches. Aujourd'hui les mélasses sont revenues à un prix assez bas pour que leur traitement par la baryte ou par la chaux puisse devenir avantageux, et la connaissance des faits consignés dans ce travail peut être utile aux industriels qui en poursuivraient l'application. (E. P.)

12 octobre 1858.

saccharimétrique basé sur l'action de la chaux sur les différents sucres. Le rôle de cet alcali, mieux compris, a conduit les fabricants de sucre de betterave à travailler leur jus en présence d'un excès de chaux, qui, en assurant sa conservation, augmente son rendement en sucre. La formation facile et le peu de solubilité du sucrate de baryte cristallisé que j'ai fait connaître dans ce travail ont été heureusement mis à profit par M. Dubrunfaut pour extraire des mélasses le sucre cristallisable qu'elles contiennent encore en grande quantité. J'ai l'espoir que les faits nouveaux que je vais décrire pourront encore guider l'industrie sucrière dans la voie de progrès qu'elle a suivie depuis avec une ardeur si remarquable.

On sait depuis longtemps que la chaux éteinte est dissoute en grande quantité par une dissolution aqueuse de sucre. J'ai montré que l'addition de l'alcool dans le liquide calcaire, qu'on a soin de séparer par la filtration de l'excès de chaux qui s'y trouve en suspension, et auquel on ajoute une nouvelle quantité de sucre, y fait naître un précipité blanc qui, par la dessiccation, se transforme en une masse cassante, résiniforme. Ce corps, quoique non cristallin, présente toujours la même composition; il renferme 14 pour 100 de chaux; il correspond au sucrate de baryte cristallisé; il est donc représenté par cette formule :

$$C^{12} H^{11} O^{11}, Ca O.$$

Ce composé est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution, de même que celle qu'on obtient par le contact de l'eau sucrée avec la chaux maintenue en grand excès, possède la propriété de se troubler quand on la chauffe, et même de se coaguler entièrement, comme l'albumine de l'œuf, quand elle est prise dans un état convenable de concentration. Mais, contrairement à ce qui arrive pour le blanc d'œuf, le précipité calcaire disparaît à mesure que sa température

s'abaisse, et le liquide redevient entièrement limpide et transparent avant même qu'il soit entièrement refroidi.

J'ai repris l'étude de ce curieux phénomène, sur lequel j'ai appelé le premier l'attention des chimistes, et j'ai constaté que le sucrate de chaux qui se précipite ainsi par l'action de la chaleur n'a pas la composition ni les propriétés de celui ou de ceux qui existent en dissolution dans le liquide. Je suis parvenu à isoler le premier de ces corps en le séparant par la filtration *de la liqueur maintenue bouillante.* Cette condition étant remplie, le précipité ne disparaît plus, comme cela arrive quand on laisse refroidir cette même liqueur. Il devient alors facile de l'obtenir à l'état de pureté; car une fois isolé de son eau-mère, *ce sucrate est presque insoluble, soit dans l'eau froide, soit dans l'eau bouillante.*

L'analyse de ce corps, convenablement lavé et desséché à 110 degrés à l'abri de l'acide carbonique de l'air, conduit à la formule suivante :

$$C^{12} H^{11} O^{11}, 3 Ca O.$$

Il contient 32,9 pour 100 de chaux.

L'eau froide, mise en contact avec un excès de ce sucrate basique, en dissout moins de 1 pour 100 de son poids. En chauffant cette dissolution saturée à froid, elle se trouble et la moitié du sucrate qu'elle contient se précipite. Ainsi il faut au moins 200 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de ce composé. Il est, par conséquent, moins soluble que le sucrate de baryte; en effet, j'ai trouvé que 100 d'eau dissolvent 2,1 de ce dernier sel à 15 degrés et 2,3 à 100 degrés.

Il est facile de se rendre compte des circonstances qui accompagnent la formation de ce composé calcaire. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution sucrée saturée par la chaux, de manière à produire un précipité de sucrate basique au sein de la liqueur bouillante, celle-ci

contient à l'état libre une portion du sucre qui se trouvait combiné avec la chaux quand elle était froide. Vient-on à laisser refroidir le liquide, le sucre libre reprend une partie de la chaux qui s'était précipitée sous forme de sucrate tribasique, et celui-ci disparaît à mesure que le refroidissement a lieu. En effet, ce sel, qui est presque insoluble dans l'eau pure, est au contraire très-soluble dans l'eau sucrée.

La quantité de sucre qui se précipite en combinaison avec la chaux est donc proportionnelle à la quantité de cette base contenue dans la liqueur; le sucre qui devient libre s'y trouve, par suite, en plus ou moins grande proportion, selon que ce corps est combiné avec plus ou moins de chaux. Or j'ai constaté qu'un même poids de sucre dissout des quantités de chaux qui varient avec la densité du liquide sucré; par suite, la quantité de sucre qui devient libre est d'autant plus grande, que la dissolution calcaire contient elle-même moins de chaux. En chauffant, par exemple, la dissolution du sucrate calcaire $C^{12}H^{11}O^{11}$, CaO, on voit que les deux tiers du sucre restent libres dans la liqueur au sein de laquelle se précipite le composé basique. En effet, on a

$$3(C^{12}H^{11}O^{11}, CaO) = C^{12}H^{11}O^{11}, 3CaO + 2C^{12}H^{11}O^{11},$$

tandis que lorsque la chaux dissoute par un liquide sucré plus concentré se trouve dans le rapport de 20 de cette base pour 80 de sucre, le composé qui en résulte pouvant être représenté par la formule

$$2C^{12}H^{11}O^{11}, 3CaO,$$

la moitié seulement du sucre reste dans la liqueur, l'autre moitié se précipitant à l'état de sucrate tribasique.

Pour isoler ce composé du liquide au sein duquel il se précipite, et qui le fait disparaître aussitôt que ce liquide vient à refroidir, j'ai dit qu'il suffisait d'opérer de manière à ce que le refroidissement n'ait pas lieu pendant qu'on soumet

le précipité à la filtration et au lavage. Cette condition est facilement remplie par l'emploi de divers appareils : on peut se servir d'un entonnoir en fer-blanc à double paroi et à couvercle, construit de telle sorte que le liquide bouillant qu'on y verse soit maintenu à une température voisine de 100 degrés par son contact avec le réservoir à eau bouillante qui compose sa double paroi. Cet appareil se trouve dans le commerce et est employé par les pharmaciens pour la filtration des liquides visqueux.

On arrive au même résultat en séparant l'eau mère qui accompagne le précipité calcaire au moyen d'un appareil qui se compose d'un tube en cuivre étamé terminé par un filtre lenticulaire percé de trous ; on entoure d'un linge fin ce tube et on l'adapte à un ballon dans lequel on fait le vide en y produisant de la vapeur d'eau qu'on y condense ensuite en supprimant la source de chaleur ; le filtre qui termine son autre extrémité plonge dans le liquide bouillant, et au moment où le vide se produit dans le ballon, l'eau mère y remplace la vapeur d'eau qui s'est condensée ; on verse de l'eau bouillante qui sert à laver le précipité calcaire, lequel se rassemble et adhère au linge qui enveloppe le filtre sous forme d'une masse blanche, compacte, d'un aspect grenu et cristallin. Ce mode de filtration est rapide et commode ; on en a tiré parti pour la construction d'appareils à faire le café.

J'ai dit que la quantité de chaux qui se dissout dans un liquide sucré est variable ; elle est proportionnelle à la densité de ce liquide. Ce résultat est en désaccord avec un fait que M. Soubeiran a énoncé dans le Mémoire sur les combinaisons du sucre de canne avec les bases qu'il a publié en 1842 (1). D'après ce chimiste, il existerait un composé ayant pour formule

$$2\,C^{12}H^{11}O^{11},\ 3\,CaO,$$

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, tome I, page 469.

que M. Soubeiran désigne sous le nom de sucre tricalcique. Ce corps, qui contient 20 pour 100 de chaux, « s'obtient, » dit M. Soubeiran, toutes les fois que la chaux est en excès » par rapport au sucre. » C'est, ajoute-t-il, le composé de sucre et de chaux qui a le plus de tendance à se former.

La confiance bien naturelle qu'inspirent les travaux de M. Soubeiran m'avait conduit à admettre sans vérification l'existence de ce composé. J'ai d'autant plus lieu de le regretter, que j'ai basé en partie sur sa formation exclusive, dans les conditions spécifiées par M. Soubeiran, un procédé saccharimétrique sur lequel je serai obligé de revenir, au moins en ce qui concerne le dosage du sucre ordinaire, puisque la quantité de chaux dissoute varie avec l'état de concentration du liquide sucré.

J'ai déterminé à plusieurs reprises, et avec les plus grands soins, les quantités de chaux qui sont rendues solubles par l'eau sucrée pure prise à différentes densités. Pour obtenir des résultats constants, il faut : 1° employer en grand excès la chaux bien pulvérulente (le double au moins de ce qui doit se dissoudre) ; 2° l'introduire par petites quantités, dans le liquide qui s'échauffe par suite de la combinaison et qui dissout lentement et seulement à l'aide d'une agitation souvent renouvelée les dernières portions de base qu'il peut prendre. La dissolution calcaire, séparée par le filtre de la chaux en excès qu'elle tient en suspension, donne, par l'évaporation faite avec les soins convenables, un résidu dans lequel les deux corps se trouvent dans des rapports qui varient pour chaque densité du liquide sucré, c'est-à-dire selon que le sucre a été dissous dans une quantité d'eau plus ou moins considérable. Le tableau qui suit représente : 1° la composition et la densité de la liqueur sucrée ; 2° sa densité après qu'elle a été saturée par la chaux ; 3° les quantités de chaux et de sucre contenues dans 100 parties de résidu fourni par chacune de ces dissolutions : ce résidu a été séché à 120 degrés. Les densités ont été prises aussi rigoureusement que possible par la méthode du flacon.

SUCRE dissous dans 100 d'eau.	DENSITÉ du liquide sucré.	DENSITÉ du liquide sucré saturé de chaux.	100 DE RÉSIDU SEC contiennent :	
			Chaux.	Sucre
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
37,5	1,116	1,175	20,8	79,2
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
32,5	1,103	1,159	20,3	79,7
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
27,5	1,089	1,139	19,9	80,1
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
22,5	1,075	1,116	19,3	80,7
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
17,5	1,060	1,092	18,7	81,3
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
12,5	1,044	1,067	18,3	81,7
10,0	1,036	1,053	18,1	81,9
7,5	1,027	1,040	16,9	83,1
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	13,8	86,2

L'examen des nombres contenus dans ce tableau montre que la chaux se dissout dans l'eau sucrée en quantité d'autant plus grande, que celle-ci est plus chargée de sucre. Ainsi, tandis que 100 de sucre se combinent avec 26,4 de chaux lorsque le liquide sucré est formé de 100 d'eau et de 40 de sucre, une dissolution plus diluée contenant 5 de sucre seulement dans la même quantité d'eau donne, par l'évaporation, un produit qui ne renferme plus que 18,0 de chaux pour 100 de sucre.

On voit donc que la formation constante d'un composé $2C^{12}H^{11}O^{11}$, $3CaO$ résultant de l'action d'une dissolution sucrée sur la chaux en excès ne saurait être admise. On obtient à la vérité une substance dans laquelle le sucre et la chaux se trouvent dans les rapports observés par M. Soubeiran, en mettant cet alcali en présence d'une liquide sucré contenant environ le cinquième de son poids de sucre :

mais c'est-là un fait accidentel qui n'implique en aucune façon la production d'un composé défini, car ce produit, qui n'est pas cristallisable, ne diffère en rien par son mode de formation et par ses propriétés de ceux qui prennent naissance dans les mêmes conditions, avec des dissolutions moins denses ou plus chargées de sucre : chaque degré que la dissolution marque au densimètre amène pour la substance produite une composition différente.

En définitive, l'existence de plusieurs composés définis de sucre et de chaux ne saurait être révoquée en doute. Nous avons vu dans quelles conditions se produisent les sucrates $C^{12}H^{11}O^{11}$, CaO et $C^{12}H^{11}O^{11}$, 3 CaO, ce dernier résultant de l'action de la chaleur sur les dissolutions sucrées calcaires. On peut admettre que le composé $C^{12}H^{11}O^{11}$, CaO est le seul sucrate soluble dans l'eau qui prenne directement naissance au moment du contact de l'eau sucrée avec la chaux : une fois produit, ce composé dissout à son tour une nouvelle quantité de base, quantité d'autant plus grande, que le liquide sucré est plus concentré. Il y a là une action de masse qui conduit à ce résultat, que lorsque l'eau se trouve dans une certaine proportion par rapport au sucre, la force de dissolution qui unit ces deux corps se trouve en présence de la force de cohésion qui retient la chaux à l'état solide ; le sucre n'agissant que comme un acide très-faible, il y a lutte entre ces deux forces. A mesure que le dissolvant se trouve en moindre quantité par rapport au corps dissous, la force de cohésion est vaincue par l'affinité qui tend à combiner le sucre avec une plus grande quantité de base ; de telle sorte que la chaux dissoute augmente en même temps que la densité du liquide sucré. On peut admettre, je crois, que le composé *qui tend à se produire* dans cette circonstance doit avoir pour formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}, 2CaO,$$

et qu'il correspond, par conséquent, au sucrate de plomb,

il contiendrait 24,6 pour 100 de chaux : mais l'existence de ce corps n'est que vraisemblable ; car, quand on essaye de saturer par la chaux un liquide sucré contenant au delà de 30 pour 100 de sucre, la dissolution calcaire devient très-visqueuse d'abord, puis se prend en masse au bout d'un certain temps. On obtient aussi la précipitation immédiate du sucre sous forme d'un composé calcaire peu soluble ou insoluble, en ajoutant de la chaux à du sirop marquant 35 degrés Beaumé. Dans l'un et l'autre cas, le produit qui se forme est mélangé avec un excès de chaux qu'il m'a paru impossible d'en séparer.

Les phénomènes que je viens de décrire sont, à mon sens, du même ordre que ceux qui résultent du contact de l'oxyde d'antimoine avec l'acide chlorhydrique plus ou moins dilué. L'acide concentré dissout cet oxyde en totalité ; étendu d'une certaine quantité d'eau, il n'agit que partiellement, et en raison, non plus de la quantité qui se trouve combinée avec l'eau, mais de la relation de cette quantité avec ce liquide lui-même : très-dilué, il demeure sans action. J'ajoute que cette manière d'interpréter ces résultats me paraît en tous points conforme aux idées de M. Chevreul sur les phénomènes de cet ordre. « Dans la lutte, dit cet » illustre chimiste, de la force dissolvante d'un liquide » contre la force de cohésion moléculaire d'un solide, il » n'y a pas de phénomène parfaitement défini au moyen » duquel on puisse distinguer un état d'équilibre entre les » forces opposées, qui correspondrait à la neutralité que » nous offrent les composés d'un acide et d'un alcali éner» giques, et, pour parler d'une manière plus générale, qui » correspondrait aux différentes proportions que des corps » doués de propriétés antagonistes présentent dans leurs » combinaisons définies. »

Les observations qui sont consignées dans ce Mémoire m'ont conduit à tenter l'extraction, au moyen de la chaux, du sucre cristallisable qui se trouve encore en si grande quan-

tité dans les mélasses. Je suis arrivé à retirer des mélasses brutes indigènes 25 pour 100 de sucre cristallisé, en faisant intervenir comme seuls agents la chaux, l'acide carbonique ou l'acide sulfurique. Obtenue en séparant le sucrate basique du liquide à l'ébullition, et en saturant celui-ci à plusieurs reprises par une nouvelle quantité de chaux après son refroidissement, cette quantité est inférieure à celle que M. Dubrunfaut extrait des mêmes résidus en précipitant en une seule opération le sucre à l'état de sucrate de baryte. Mais le bas prix de la chaux, son innocuité incontestée et plusieurs autres circonstances, donnent néanmoins quelque intérêt aux expériences nombreuses que j'ai faites pour arriver à ce résultat, expériences que je me propose de publier ultérieurement.

INDUSTRIE DE LA BARYTE;

PAR M. FRÉDÉRIC KUHLMANN.

A la suite de recherches sur les applications des silicates alcalins solubles au durcissement de pierres poreuses et à la peinture (1), j'ai été conduit à m'occuper des bases blanches qui pouvaient être avantageusement substituées à la céruse et au blanc de zinc.

Pour la peinture en détrempe, et en particulier la peinture siliceuse, j'ai proposé l'emploi du sulfate artificiel de baryte.

Cette couleur nouvelle se recommande en effet non-seulement par sa grande blancheur et son inaltérabilité en présence des émanations sulfureuses, mais aussi et surtout

(1) S. E. M. le Ministre de l'Agriculture, du Commerce et des Travaux publics a chargé une Commission d'Ingénieurs des Ponts et Chaussées et des Mines de lui rendre compte des applications en question. Le Rapport de cette Commission a été, sur la demande de M. le Ministre, inséré dans les *Annales des Ponts-et-Chaussées*.

par l'absence de tout danger, dans son emploi et sa fabrication, pour la santé des ouvriers.

J'ai rapporté des expériences positives où des animaux divers n'ont été nullement incommodés par le mélange à leurs aliments de sulfate artificiel de baryte dans des proportions considérables.

Dans le but d'obtenir ce sulfate de baryte à des prix modérés, je me suis efforcé tout d'abord de diminuer le prix de revient des acides qui constituent la principale dépense de sa fabrication. A cet effet, j'ai essayé de condenser plus complétement les vapeurs acides dont une partie se perd dans nos fabriques de soude au grand préjudice des intérêts des fabricants, de la santé publique et de la végétation.

En mettant le carbonate naturel de baryte (la withérite), dont des dépôts considérables existent dans le nord de l'Angleterre, en contact avec les vapeurs qui s'échappent des fours à décomposer le sel marin ou celles qui sortent de nos chambres de plomb, après que par une circulation bien réglée leur condensation a eu lieu dans les conditions générales, je suis arrivé à retenir à l'état de chlorure et de nitrate susceptibles d'être transformés en sulfates, une grande partie des acides non condensés, et à éviter ainsi que leur présence dans l'air incommodât les habitants du voisinage ou altérât la végétation.

Après la condensation des acides perdus dans l'atmosphère, tous mes efforts ont eu pour but d'utiliser ceux qui sont contenus dans les résidus liquides de la fabrication du chlore.

Il n'est pas un chimiste qui n'ait déploré que dans cette fabrication plus de la moitié de l'acide chlorhydrique employé fût perdue pour l'industrie à l'état de chlorure de manganèse. Cette perte, qui dans la pratique s'élève aux deux tiers à cause de l'impureté de l'oxyde de manganèse, atteint des chiffres considérables. On peut s'en faire une idée en considérant qu'en France seulement la fabrication de la soude artificielle emploie annuellement plus de 60 millions de kilogrammes de sel marin, et que plus de la moitié de

l'acide qui provient de la décomposition de ce sel, sert à la fabrication de l'hypochlorite de chaux.

Une perte aussi grande a fait rechercher depuis longtemps la mise en valeur du résidu de la fabrication du chlore. On l'a appliqué tantôt à la purification du gaz d'éclairage, ou à la production de sels ammoniacaux; tantôt à la désinfection dans quelques systèmes de vidange; et enfin des essais ont été faits récemment dans la grande usine de M. Tennant, près Glascow, pour régénérer l'oxyde de manganèse et le rendre susceptible d'une nouvelle production de chlore. Tous ces emplois, hâtons-nous de le dire, ont été jusqu'ici insignifiants, eu égard à la grande masse de résidus produits. Le plus souvent, le prix auquel le chlorure de manganèse est payé au fabricant suffit à peine pour couvrir les frais de concentration et de calcination.

Aussi le résidu liquide de la fabrication du chlore est-il resté généralement un sujet d'embarras sérieux dans nos fabriques de produits chimiques, et même l'occasion de dangers pour la salubrité, soit qu'on le fasse couler dans les cours d'eau, soit qu'on le fasse pénétrer dans le sol au moyen de puits absorbants.

UTILISATION DU RÉSIDU DE LA FABRICATION DU CHLORE.

§ Ier. — *Fabrication du chlorure de barium.*

J'ai été assez heureux pour obtenir l'utilisation du résidu de la fabrication du chlore d'une manière complète, en m'adressant à une réaction assez analogue à celle qui a permis à Leblanc de doter la France de l'industrie de la soude artificielle.

Dans le procédé de Leblanc, un mélange en proportions convenables de sulfate de soude, de craie et de charbon, se transforme, sous l'influence d'une haute température, en oxysulfure de calcium insoluble et en carbonate de soude facile à isoler à cause de sa solubilité.

Dans mon procédé, un mélange en proportions convenables de sulfate de baryte naturel, de chlorure de manganèse et de charbon, se transforme, sous l'influence d'une température élevée, en sulfure de manganèse insoluble et en chlorure de barium facile à séparer du mélange par le lessivage. La réaction, par rapport au chlorure de manganèse, peut se formuler ainsi

$$Ba\,O, SO^3 = Mn\,Cl + 4C = Ba\,Cl + Mn\,S + 4CO.$$

Quant au chlorure de fer, qui accompagne constamment le chlorure de manganèse, une réaction analogue peut également se justifier.

Le charbon intervient toujours comme moyen de désoxydation et se convertit en oxyde de carbone.

Après quelques tâtonnements pour arriver à un bon dosage, tâtonnements justifiés par l'impureté des divers produits qui dans la pratique concourent à la réaction, je suis arrivé enfin à un résultat qui a dépassé toutes mes espérances en me permettant de transformer du sulfate naturel de baryte en chlorure de barium, sans que les parties non attaquées s'élèvent au delà de 3 à 4 pour 100 du sulfate soumis à la réaction.

Voici le mode d'opération pratique. Les récipients où s'opère la transformation indiquée sont de grands fours à réverbère de même construction que les fours à soude, ou mieux que les fours à décomposer le sel marin dont la sole est divisée en deux compartiments séparés par une digue peu élevée. Lorsque ces fours ont été chauffés pendant quelque temps, on introduit dans le compartiment le plus éloigné du foyer un mélange finement pulvérisé de sulfate naturel de baryte et de houille ; par-dessus on fait couler le résidu brut de la fabrication du chlore, après en avoir saturé l'excès d'acide avec un peu de craie ou mieux de carbonate de baryte naturel (1). L'action de la chaleur sur ce mélange

(1) Cette saturation peut avoir lieu dans le four même par une addition au mélange d'une quantité suffisante de carbonate de chaux ou de baryte.

bien brassé l'épaissit peu à peu. Amené à l'état de pâte ferme, il est poussé au moyen d'instruments de fer appropriés par-dessus la digue de séparation dans le compartiment le plus rapproché du foyer. Là la masse se boursoufle et laisse bientôt échapper des flammelles d'oxyde de carbone, semblables à celles que l'on remarque à une certaine époque dans les fours à soude, mais qui empruntent à la baryte une légère coloration en vert. Après une heure de calcination au rouge, on défourne une pâte de la consistance de la soude brute, et qui donne, par le refroidissement, une masse noire formée de chlorure de barium, d'un peu d'hyposulfite de baryte et de sulfures de manganèse et de fer. Après quelques jours d'exposition à l'air, cette matière, ce chlorure de barium brut se désagrége; l'hyposulfite de baryte qui s'y trouve passe à l'état de sulfate. Alors on en opère le lessivage à chaud dans les mêmes appareils qui servent habituellement au lessivage de la soude brute.

Le produit de ce lessivage consiste en une dissolution parfaitement claire de chlorure de barium à peu près pur. S'il s'y trouve un petit excès de sulfure de barium, qui lui donne une coloration jaune, on ajoute, jusqu'à décoloration complète, une dissolution de chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlore dont on a séparé tout le chlorure de fer par une digestion préalable avec du carbonate naturel de baryte pulvérisé. Si, au contraire, dans ce produit du lessivage il y a un faible excès de sel de manganèse, on le sépare avec un peu de sulfure de barium. On arrive ainsi sans la moindre difficulté dans la pratique à obtenir du chlorure de barium d'une grande pureté.

Qu'il me soit permis, en terminant ce qui concerne la production du chlorure de barium, de signaler une observation qui n'est pas sans intérêt, au point de vue scientifique surtout.

En faisant restaurer un four à chlorure de barium brut, j'ai constaté que dans la partie de ce four où le sulfate de baryte était le plus rapproché du foyer et où en même

temps il était en contact avec de la brique, il s'était développé en abondance une matière verte et bleue ne contenant ni soude, ni manganèse, ni cobalt, et qui me paraît être un outremer où la baryte remplace la soude. Je rappellerai qu'antérieurement, à l'époque où la Société d'Encouragement avait proposé un prix pour la découverte d'un moyen de fabrication de l'outremer artificiel, M. Tassant avait signalé la production, dans un four à soude, d'une matière bleue où M. Vauquelin avait reconnu l'outremer, et que, peu après cette première observation, j'avais signalé la production de ce même outremer artificiel dans la partie des fours à calciner le sulfate de soude, où ce sulfate, à une température très-élevée, est en contact avec les parois du four.

La première observation de l'existence d'un outremer de baryte, dans des circonstances analogues, prouverait une fois de plus qu'il peut y avoir le germe d'une découverte dans un examen attentif de quelques débris d'un four en démolition.

§ II. — *Soufre du sulfate naturel de baryte.*

La production du chlorure de barium, dans la réaction du chlorure de manganèse impur, du charbon et du sulfate naturel de baryte, ayant lieu en même temps que celle des sulfures de fer et de manganèse, on devrait naturellement se demander si, en utilisant à l'état de sel soluble le barium du sulfate naturel de baryte, on ne pourrait pas en même temps utiliser le soufre ou l'acide sulfurique de ce sulfate.

Cette utilisation m'a préoccupé depuis fort longtemps. Il y a une dizaine d'années qu'après avoir organisé dans mes usines la fabrication du carbonate artificiel de baryte, j'ai voulu tirer parti du soufre du sulfate transformé en sulfure de barium, au moment de la décomposition de ce dernier par de l'acide carbonique et de son déplacement à l'état d'acide sulfhydrique, cette décomposition étant réalisée alors sur une grande échelle pour assurer l'approvisionnement en carbonate artificiel de baryte des fabriques

qui extrayaient le sucre cristallisable des mélasses par le procédé très-ingénieux de M. Dubrunfaut.

Au premier abord, il semblait facile de brûler dans les chambres de plomb l'acide sulfhydrique au moyen d'appareils analogues à ceux qui servent à l'éclairage ou au chauffage par le gaz; mais pratiquement, et dans les conditions de travail où j'obtenais l'acide sulfhydrique, cette opération présentait de très-grands dangers d'explosion. En effet, l'acide carbonique, qui devait déplacer l'acide sulfhydrique, résultait de la combustion du coke dans un cylindre en fonte, revêtu à l'intérieur de briques, et à travers lequel l'air était dirigé sous une certaine pression au moyen de pompes foulantes. Or, il arrivait que, à certains moments, le mélange gazeux sortant des cuves à décomposition contenait de l'air et pouvait devenir explosif. Dans d'autres circonstances, de l'acide sulfhydrique échappait à la combustion et altérait les chambres de plomb ou y déposait de la fleur de soufre. Ajoutons que le mouvement de grandes masses d'acide sulfhydrique n'était pas sans danger pour les ouvriers.

En ajournant par ces divers motifs l'utilisation du soufre du sulfure de barium dans les circonstances indiquées, je songeai à tirer parti, pour remplacer les pyrites de fer, des sulfures de manganèse et de fer produits en abondance dans la réaction qui me donne le chlorure de barium. De plus, devant l'insuccès de l'utilisation pratique du soufre des résidus du lessivage de la soude artificielle par la combustion de l'acide sulfhydrique obtenu de leur décomposition par un acide, je tentai la transformation de l'oxysulfure de calcium, dont se composent en grande partie ces résidus, en sulfure, de manganèse et de fer, en ayant recours à une réaction analogue à celle qui m'avait donné le chlorure de barium, savoir : la calcination du mélange de ces résidus avec les résidus liquides de la fabrication du chlore.

La transformation de l'oxysulfure de calcium au contact des chlorures de manganèse et de fer en chlorure de cal-

cium et sulfures de manganèse et de fer se fait avec la plus grande facilité. Le lessivage méthodique de la masse qui résulte de la calcination du mélange des deux résidus donne directement des dissolutions de chlorure de calcium bien pur et d'une densité de 40 degrés de l'aréomètre de Beaumé (1).

La production très-économique de ce chlorure était pour moi un des problèmes à résoudre en vue de l'utilisation d'une grande quantité de ce corps dans un travail spécial dont je m'occupe.

Quant à l'emploi des sulfures de manganèse et de fer produits dans les deux circonstances indiquées, il présente d'assez grandes difficultés.

En premier lieu, il est difficile de sécher les sulfures sans les brûler en partie; ensuite le gaz sulfureux produit se trouve mêlé d'acide carbonique provenant du charbon retenu; en troisième lieu, une partie du soufre du sulfure de manganèse se transforme pendant le grillage en sulfate de manganèse; en quatrième lieu, les sulfures en question sont loin d'être purs : à l'état de résidus de la fabrication du chlorure de barium, ils contiennent, outre le charbon, un peu de sulfate de baryte non décomposé et du silicate de baryte provenant de la silice associée à l'oxyde de manganèse; enfin, si, en vue d'éviter toute perte d'acide chlorhydrique pendant la calcination, on a ajouté au mélange de charbon et de sulfate de baryte un petit excès de craie, cette craie se transforme en oxysulfure de calcium, qui vient appauvrir encore la richesse du sulfure de manganèse. Ce dernier inconvénient peut toutefois être évité par la substitution du carbonate naturel de baryte à la craie là où ce carbonate n'a pas une valeur trop élevée. Lorsque le sulfure de manganèse pur, qui contient 37 de soufre p. 100 de sulfure, permet d'utiliser par le grillage 26 de soufre, le reste se transformant en sulfate de manganèse, les sulfures en question, obtenus dans les conditions indiquées, avec

(1) La réaction peut avoir lieu à froid, mais elle donne des précipités volumineux et difficiles à laver.

saturation par la craie, n'ont donné que 15 à 18 pour 100 de soufre à l'état d'acide sulfureux. Ce rendement en soufre était moindre encore lorsque les sulfures provenaient de la décomposition des résidus de la soude brute. Par toutes ces considérations, sans rien préjuger de l'avenir, j'ai été conduit à douter que, dans l'état actuel du prix des pyrites (3 francs environ les 100 kilogrammes), l'utilisation des sulfures de manganèse, préparés d'après les méthodes indiquées, puisse donner une grande économie. Mais, dans tous les cas, la facile production de ces sulfures et la possibilité de leur utilisation sera une barrière à l'élévation des prix, soit des pyrites, soit du soufre.

Quant à la transformation par le grillage du sulfure de manganèse en oxyde de manganèse susceptible de donner du chlore, elle me paraît présenter un intérêt restreint, l'oxyde obtenu par le grillage d'un sulfure de manganèse pur ayant donné un oxyde qui n'avait que 18 degrés commerciaux.

Dans ces conditions, et au prix actuel des oxydes de manganèse du commerce, la préférence sera toujours donnée aux oxydes naturels; les oxydes artificiels, comme les sulfures, trouveront sans doute d'autres emplois.

Ainsi donc, la réaction du chlorure brut de manganèse sur les résidus du lessivage de la soude brute doit être principalement envisagée au point de la production économique du chlorure de calcium, et le jour où ce chlorure aura trouvé dans l'industrie des emplois assez nombreux, les observations que je viens de présenter acquerront un grand intérêt industriel.

§ III. — *Fabrication du sulfate artificiel de baryte et de l'acide chlorhydrique.*

Telle a été dans mes usines la première application de ma méthode d'utilisation des résidus de la fabrication du chlore. Comme c'est la plus importante, je la décrirai avec quelques détails.

La dissolution du chlorure de barium, obtenue par le lessivage du chlorure brut, a une densité de 24 à 25 degrés de l'aréomètre de Beaumé. Lorsqu'on lui a fait subir la purification dont j'ai parlé, pour qu'il n'y reste aucune trace de sulfure de barium ou de chlorure de manganèse, on y ajoute, dans de grandes cuves, de l'acide sulfurique des chambres de plomb affaibli par son mélange avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne marque plus à l'aréomètre de Beaumé que 30 degrés. Cette addition a lieu jusqu'à ce qu'il ne se forme plus dans le liquide de précipité blanc. A ce moment on brasse bien le tout et on laisse reposer. Le sulfate de baryte se sépare promptement et permet de siphonner le liquide surnageant, qui consiste en acide chlorhydrique marquant 6 degrés à l'aréomètre de Beaumé.

Le sulfate artificiel ainsi obtenu est soumis à un lavage méthodique pour lui enlever jusqu'aux dernières traces d'acide libre; puis il est transformé en une pâte ferme au moyen d'un filtre à sac. L'expulsion de l'eau est rendue plus rapide et plus complète par la pression ou par la force centrifuge. Lorsque la pâte est assez raffermie, elle est logée dans des tonneaux pour être livrée au commerce. Elle renferme dans cet état 30 à 32 pour 100 d'eau.

Sa dessiccation et sa mise en pains peut avoir lieu par les procédés usités pour la céruse; mais, dans la plupart de ses emplois, ce produit sera avec avantage conservé à l'état de pâte, parce qu'il est à remarquer qu'après une dessiccation avancée, il reprend difficilement l'état de division qu'il possède au moment de sa précipitation.

Si j'insiste sur cette application de ma méthode d'utilisation des résidus de la fabrication du chlore, c'est qu'elle me paraît la plus féconde en résultats économiques. En effet, par son emploi dans la fabrication des papiers de tenture satinés et des cartons glacés, le sulfate artificiel de baryte a pris déjà, sous le nom de *blanc fixe,* une certaine place dans l'industrie; mais sa consommation tend à prendre des proportions beaucoup plus considérables par l'applica-

tion que j'en ai faite à la peinture en détrempe, à la peinture siliceuse, au blanchiment des plafonds, etc. J'en donnerai une idée en disant qu'actuellement sa production dans mes usines s'élève déjà à 2000 kilogrammes par jour.

Quant à l'acide éliminé, il peut directement s'appliquer à divers usages, tels que l'acidification des os, la révivification du noir animal et la production de quelques chlorures. Obtenu à 6 degrés Beaumé, il peut d'ailleurs être concentré à l'air libre jusqu'à 14 degrés sans perte sensible. A ce degré la dissolution du gaz présente un maximum de fixité ; elle bout à 109 degrés de température

§ IV. — *Fabrication du nitrate de baryte et de l'acide nitrique.*

Le peu de solubilité du nitrate de baryte permet de préparer facilement ce sel par voie de double décomposition, en faisant agir à chaud une dissolution saturée de nitrate de soude sur le chlorure de barium. Les trois quarts du nitrate de baryte correspondant au nitrate de soude employé sont produits immédiatement à l'état de petits cristaux. De nouvelles quantités peuvent être obtenues par la concentration des eaux mères et la cristallisation ; enfin les dernières traces de baryte peuvent être séparées à l'état de sulfate artificiel au moyen d'une addition d'acide sulfurique ou de sulfate de soude, après quoi le liquide contient du chlorure de sodium facile à purifier.

Le nitrate de baryte, économiquement produit, deviendra d'un emploi plus général dans la pyrotechnie. Il sera pour les chimistes une source de réactions importantes et jusqu'alors très-coûteuses ; car le nitrate de baryte, dans les réactions chimiques, peut le plus souvent s'employer sans calcination préalable en place de baryte caustique. D'ailleurs dans les usines cette calcination peut donner très-économiquement de la baryte caustique anhydre, et des vapeurs d'acide hyponitrique mêlées d'oxygène, dont l'utilisation est tout indiquée pour le travail des chambres de plomb.

Le nitrate de baryte est devenu pour moi une source de production d'acide nitrique faible, sans distillation, et par le seul déplacement de la baryte, au moyen d'une quantité bien calculée d'acide sulfurique. C'est toujours encore du blanc de baryte qui est un des produits de la réaction. L'acide nitrique peut ainsi être obtenu à 10 ou 11 degrés. Si l'on voulait obtenir immédiatement un acide d'un degré plus élevé, le sulfate de baryte aurait un aspect cristallin. La concentration de cet acide peut avoir lieu par la seule ébullition, sans grande perte, jusqu'à 25 degrés; seulement, pour effectuer cette concentration, il faut avoir recours à des vases en verre, en grès ou en porcelaine.

Ajoutons que le chlorure de barium en dissolution saturée à chaud donne, avec une dissolution concentrée de soude caustique, de la baryte hydratée en grande quantité sous forme de cristaux feuilletés, faciles à séparer par la compression ou la force centrifuge, et qui peut être utilisée dans la plupart des circonstances.

§ V. — *Fabrication de l'acide tartrique.*

En mettant en application les principes sur lesquels sont basés mes procédés de préparation des acides nitrique et chlorhydrique sans distillation, je suis parvenu à modifier utilement la fabrication de divers autres acides, tels que les acides tartrique, citrique, acétique, etc. L'acide tartrique se prépare à l'aide du bitartrate de potasse, en saturant d'abord à chaud l'excès d'acide de ce sel par du carbonate de baryte naturel finement pulvérisé, et en décomposant ensuite le tartrate neutre au moyen du chlorure de barium. L'ébullition d'une dissolution de bitartrate de potasse avec du carbonate naturel de baryte donne lieu à un liquide d'une neutralité parfaite, et qui peut même présenter une légère alcalinité, s'il y a un excès de carbonate.

Le tartrate de baryte ainsi obtenu est bien lavé à l'eau froide, puis décomposé à chaud par de l'acide sulfurique

dilué, et en proportion convenable pour déplacer la totalité de la baryte du tartrate. La dissolution résultante donne de l'acide tartrique, qui cristallise facilement jusqu'aux dernières portions, et un dépôt de sulfate artificiel de baryte très-dense, qui est lavé par décantation en utilisant les eaux de lavage pour affaiblir l'acide sulfurique destiné à des réactions nouvelles. Ainsi donc, dans le procédé nouveau, je remplace par le carbonate de baryte et le chlorure de barium la craie et le chlorure de calcium qui interviennent dans la fabrication actuelle, et par cette substitution j'assure à la fabrication en question des avantages marqués. En effet, la base qui sert à transformer le tartrate de potasse en tartrate insoluble est utilisée à l'état de sulfate de baryte artificiel, et ce sulfate se sépare de l'acide tartrique isolé avec une rapidité plus grande que cela ne peut avoir lieu pour le sulfate de chaux, ce sel étant très-volumineux et sa solution dans les liquides acides étant considérable.

Au carbonate naturel de baryte et au chlorure de barium on peut substituer le sulfure de barium ; mais le tartrate de baryte résultant de cette réaction a un aspect gélatineux et ne peut être lavé que difficilement, tandis que par l'emploi du carbonate de baryte et du chlorure de barium, le tartrate est grenu et son lavage des plus faciles. Le seul avantage que présenterait le procédé au sulfure serait de donner, comme produit de la réaction, du sulfure de potassium au lieu du chlorure, qui a une moindre valeur.

§ VI. —*Fabrication de l'acide citrique.*

Dans cette fabrication encore, la baryte peut utilement remplacer la chaux, et présenter dans son emploi des avantages analogues à ceux que j'ai signalés pour la fabrication de l'acide tartrique. J'ajouterai que, de même que le tartrate de baryte est moins soluble dans l'eau ou les dissolutions acides que le tartrate de chaux, de même le citrate

de baryte présente une solubilité moins grande que le citrate de chaux.

Le jus de citron, ou ce jus concentré, est transformé à chaud en citrate de baryte au moyen du carbonate naturel pulvérisé, la saturation étant complétée par un peu de sulfure de barium, de la baryte précipitée au moyen de la soude caustique ou du chlorure de barium mêlé d'ammoniaque, on enfin par de l'ammoniaque seule. Ces corps précipitent le citrate retenu en dissolution, à la faveur d'un excès d'acide citrique. Le citrate obtenu peut être purifié par des lavages à l'eau froide. Sa décomposition doit être faite à chaud par 1 équivalent d'acide sulfurique à 66 degrés étendu de 5 à 6 parties d'eau (1).

Le sulfate artificiel de baryte déplacé peut, de même que dans la préparation de l'acide tartrique, être utilisé comme *blanc fixe* si le citrate de baryte employé a été obtenu suffisamment incolore.

L'acide citrique ainsi isolé cristallise avec une facilité remarquablement plus grande que lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur le citrate de chaux, l'acide citrique retenant dans ce dernier cas du sulfate de chaux.

§ VII. — *Fabrication de l'acide acétique.*

Lorsqu'on sature l'acide pyroligneux par du carbonate naturel de baryte ou du sulfure de barium, on obtient un acétate qu'il convient de griller avec modération pour ne pas lui faire subir une décomposition, mais en élevant cependant assez la température pour que sa dissolution laisse précipiter les parties goudronneuses. Il importe dans tous

---

(1) Pour déterminer d'une manière précise pour le citrate de baryte, aussi bien que pour le tartrate, l'acétate et le ferrocyanure, la quantité d'acide sulfurique nécessaire à leur décomposition, il convient d'incinérer avec addition d'un peu de salpêtre pur une quantité donnée de ces produits et de doser la baryte qu'ils renferment.



les cas de rester, pour cette calcination, au-dessous de la chaleur rouge. Cette opération peut au besoin être répétée plusieurs fois.

L'acétate de baryte ainsi obtenu est décomposé par 1 équivalent d'acide sulfurique, la décomposition n'est bien complète que lorsque la dissolution d'acétate n'est pas trop concentrée.

Le résultat consiste en sulfate artificiel de baryte et en acide acétique faible, mais présentant cependant une densité suffisante pour trouver directement différents emplois dans l'industrie. Ainsi il peut être immédiatement employé à la fabrication de la céruse, à celle de l'acétate de plomb et des autres acétates.

Lorsque, pour opérer la décomposition de l'acétate de baryte par l'acide sulfurique, on emploie des dissolutions d'acétate trop concentrées, le sulfate de baryte ne se sépare pas sous la forme ordinaire; il retient alors de l'acide acétique, et présente un aspect gélatineux demi-transparent qui se détruit assez difficilement.

Pour avoir de l'acide plus pur, on peut opérer la transformation de l'acétate de baryte en acétate de soude au moyen d'une addition convenable de sulfate de soude. De cette façon, on a encore l'avantage d'éviter complétement la formation d'un sulfate double de soude et de chaux qui se produit dans la fabrication actuelle, où l'acide est converti d'abord en acétate de chaux.

Il est inutile d'ajouter que, lorsqu'on veut obtenir de l'acide acétique plus concentré, il suffit de distiller l'acétate de baryte, ou cet acétate transformé en acétate de soude avec de l'acide sulfurique, comme cela se pratique aujourd'hui.

§ VIII. — *Acides chromique, ferrocyanhydrique, etc.*

Les procédés de fabrication des acides organiques que nous venons de faire connaître n'avaient jamais, que je sa-

che, été indiqués jusqu'à ce jour, le prix élevé de la baryte étant un obstacle naturel à son emploi.

Toutefois, pour certains acides relativement chers et peu employés, tels que les acides chromique et ferrocyanhydrique, les chimistes avaient eu la pensée de faire intervenir la baryte. Dœbereiner l'avait appliquée à la préparation de l'acide chromique, Porret à celle de l'acide ferrocyanhydrique. Il a fallu que la préparation des sels barytiques fût arrivée à un prix modéré pour permettre l'utile intervention de cette base même dans la préparation d'acides qui sont restés jusqu'ici des objets d'études.

Aujourd'hui, pour isoler l'acide chromique, le procédé le plus habituel de nos laboratoires consiste dans l'action d'un excès d'acide sulfurique sur le chromate de potasse. Pour préparer cet acide pour les besoins de l'industrie, j'opère de la manière suivante : le chlorure de barium et le chromate neutre de potasse donnent, par voie de double décomposition, du chlorure de potassium et du chromate de baryte. La réaction est des plus nettes, il ne reste pas une trace d'acide chromique dans la dissolution du chlorure alcalin.

En faisant agir à chaud sur le chromate de baryte son équivalent d'acide sulfurique affaibli par dix fois son volume d'eau, la baryte reste insoluble à l'état de sulfate, qui se dépose rapidement, et la dissolution de l'acide chromique mis en liberté marque 10 degrés Beaumé environ.

La concentration de l'acide chromique jusqu'à 50 ou 60 degrés de l'aréomètre peut avoir lieu sans inconvénient dans des vases de grès ou même dans des chaudières en plomb, sans que ce métal subisse une notable altération.

Quant au sulfate de baryte, il retient, quoique lavé, un peu d'acide chromique, et peut servir dans la préparation des couleurs.

J'ai remplacé avec succès dans la peinture le chromate de plomb par le chromate de baryte, qui est d'un jaune

aussi vif, mais moins intense. Le jaune de baryte qu'on pourrait appeler *jaune fixe*, présente des conditions d'économie et des avantages d'inaltérabilité que n'a pas le chromate de plomb. L'intensité de couleur de ce dernier doit d'ailleurs être souvent affaiblie par des bases blanches.

Pour obtenir l'acide ferrocyanhydrique assez économiquement et en faire un produit destiné à prendre sa place dans le commerce, je me suis adressé, comme pour l'acide chromique, au traitement barytique dont j'ai fait une si large application.

Le ferrocyanure de barium obtenu au moyen de la décomposition d'une dissolution chaude de ferrocyanure de potassium, par le chlorure de barium, est très-peu soluble; il se précipite, au moment du mélange des deux dissolutions, à l'état de petits cristaux jaunes. Dans cet état, le ferrocyanure de barium retient encore du potassium, dont on parvient à le débarrasser en le faisant bouillir dans une dissolution de chlorure de barium.

En mettant en contact à froid de l'acide sulfurique étendu avec le ferrocyanure ainsi purifié, équivalent pour équivalent, la décomposition s'opère à l'instant même, du sulfate de baryte se précipite, et le liquide, qui prend une couleur verte, retient l'acide ferrocyanhydrique. En opérant avec de l'acide sulfurique à 66 degrés étendu de cinq à six fois son volume d'eau, l'acide isolé présente une densité de 12 à 15 degrés Beaumé.

L'acide ferrocyanhydrique ainsi obtenu ne peut pas être concentré par la chaleur; pour l'obtenir directement dans un état de concentration plus considérable, en vue d'en rendre le transport plus économique, il conviendrait d'employer moins d'eau dans sa préparation, mais alors le sulfate de baryte serait d'un lavage plus difficile. La conservation de l'acide doit avoir lieu dans des vases de grès bien bouchés.

L'acide ainsi isolé permet d'obtenir l'acide ferrocyanhy-

drique à l'état solide et parfaitement pur, au moyen de l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique concentré et d'un peu d'éther, et en desséchant le produit à froid en présence de fragments de chaux vive. On évite de cette manière la présence du chlorure de potassium, qui reste mêlé à de l'acide en traitant le ferrocyanure de potassium par les mêmes agents.

Dans ce Mémoire, j'ai eu pour but d'appeler l'attention des chimistes et des industriels sur le rôle important que la baryte est appelée à jouer dans la fabrication des acides. J'ai signalé particulièrement ceux d'entre eux où cette application présente un grand intérêt industriel. Mon procédé de préparation est d'ailleurs applicable à tous les acides que l'on isole aujourd'hui par la décomposition de leurs combinaisons avec l'oxyde de plomb par l'acide sulfhydrique, ou de leurs combinaisons avec la chaux par l'acide sulfurique, tels que l'acide malique, l'acide phosphorique, etc., etc.

En substituant pour certains de ces acides, à l'intervention coûteuse de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfhydrique, usitée dans nos laboratoires, la baryte et l'acide sulfurique, j'arrive à des procédés de préparation qui ont acquis un caractère manufacturier, depuis que j'ai réussi à fabriquer avec une grande économie le chlorure de barium, qui est à l'industrie de la baryte ce qu'est le chlorure de sodium à l'industrie de la soude.

SUR LA POLARISATION CIRCULAIRE DE LA LUMIÈRE DANS DIVERS LIQUIDES;

PAR M. A. ARNDTSEN, de Christiania.

Pendant un séjour à Paris, dans l'été de 1858, j'ai été assez heureux pour obtenir l'autorisation de faire quelques

recherches sur la polarisation circulaire de la lumière dans le cabinet de M. Verdet à l'École Normale supérieure. En exprimant ma plus grande reconnaissance pour la bienveillance et la bonté avec lesquelles M. Verdet m'a toujours donné ses conseils et ses instructions, je publierai ici les résultats de ces recherches.

1. *Méthode.* — Il est bien connu que l'optique expérimentale possède plusieurs méthodes pour mesurer la déviation du plan de polarisation de la lumière qu'on observe dans les substances dites *actives* ou *rotatoires*. Mais il me semble que la méthode la plus précise, dont je me suis servi dans ces recherches, a été jusqu'à présent très-peu employée. C'est la méthode suivante, qui a été premièrement annoncée par MM. Fizeau et Foucault (1), et plus tard employée par M. Broch (2), M. Wiedemann (3) et autres. Au moyen d'un héliostat on fait réfléchir un faisceau de rayons solaires à travers une fente verticale sur un prisme de Nicol immobile; la lumière polarisée, sortant de ce prisme, tombe sur un autre prisme (le prisme oculaire), dont l'axe est dirigé suivant la même ligne droite que celui du premier et qu'on peut faire tourner autour de cette ligne. A l'aide d'un cercle divisé et d'une alidade avec vernier on peut mesurer l'angle que forment les sections principales des deux prismes de Nicol entre elles. On dispose d'abord ces prismes de façon que leurs sections principales fassent exactement un angle de 90 degrés quand le zéro du vernier correspond au zéro du cercle divisé. Avant le prisme de Nicol oculaire on pose un prisme de verre (ou mieux de sulfure de carbone) de manière que son arête réfringente soit verticale; on voit donc au travers de ce prisme un spectre solaire avec les raies de

(1) *Comptes rendus*, tome XXI, page 1155; 1845.
(2) *Repertorium der Physik*, tome VII, page 113; 1846
(3) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXII; 1851.

Frauenhofer, dont l'intensité varie quand on tourne le prisme oculaire. Si maintenant on interpose un corps actif, par exemple une plaque de quartz polie, perpendiculairement à l'axe optique, entre les deux prismes de Nicol, on verra ordinairement dans le spectre une ou plusieurs stries noires verticales, qui se déplacent d'un côté du spectre à l'autre quand on tourne le prisme oculaire. Si on fait, de plus, coïncider le milieu d'une strie avec une des raies de Frauenhofer, il est évident que l'angle de rotation pour cette raie est égal à l'angle dont a tourné le prisme oculaire (à partir du zéro de la division). Pour obtenir la plus grande exactitude, il faut observer le spectre au moyen d'une petite lunette munie d'un fil vertical au foyer de l'objectif : on fait coïncider ce fil avec la raie de Frauenhofer, et alors on tourne le prisme oculaire jusqu'à ce que le fil soit exactement au milieu de la bande noire.

Si le corps examiné ne possède qu'un pouvoir rotatoire très-faible où la différence des angles de rotation des différentes couleurs n'est que très-petite, la bande noire sera très-large et sans limites distinctes, de sorte qu'il sera impossible de faire directement des mesures exactes. Mais comme il est bien constaté que la rotation qui se produit par deux corps actifs placés l'un à la suite de l'autre est rigoureusement la somme algébrique des rotations de chacun de ces corps, on peut employer la méthode décrite pour la mesure des rotations les plus faibles, en combinant le corps examiné avec un autre dont le pouvoir rotatoire soit connu et assez grand.

Pour montrer le degré d'exactitude qu'on peut obtenir avec cette méthode, j'ai calculé pour trois différentes expériences les erreurs probables des valeurs moyennes des angles de rotation pour les raies C, D, E, *b*, F, *e* ; les valeurs de ces erreurs se trouvent dans le tableau suivant :

N°.	C	D	E	b	F	e
1	0°,04202 ±0,0094	0°,01689 ±0,00378	0°,03903 ±0,00873	0°,0257 ±0,00575	0,03967 ±0,00887	0°,0447 ±0,00999
2	0,07117 ±0,0107	0,0424 ±0,00349	0,06951 ±0,01554	0,0711 ±0,0159	"	"
3	0,0374 ±0,0108	0,0196 ±0,0062	0,0361 ±0,00807	0,00885 ±0,00198	0,03402 ±0,00761	0,0732 ±0,0133

Les n°s 1 et 2 se réfèrent à des expériences sur des solutions de sucre; le n° 3 à l'acide tartrique : dans ces expériences, comme dans toutes les autres dont j'aurai à parler, le nombre des observations pour chaque raie varie entre 5 et 15 (ordinairement 10).

Au lieu de la raie G, dont on se sert ordinairement, j'ai choisi la raie *e*, qui est, comme on sait, située près de G, entre celle-ci et F, parce que les solutions d'acide tartrique (qui forment l'objet principal de ce petit travail) absorbent sensiblement les rayons les plus réfrangibles; il était, pour cette raison, déjà difficile de mesurer la rotation pour *e*, et presque impossible pour G.

Quant à la marche générale des expériences, je n'ai que très-peu de chose à ajouter. Les solutions étaient renfermées dans des tubes de verre ordinaires, fermés par des plaques parallèles. La quantité de la substance active que contenaient les solutions était déterminée le plus souvent directement, en pesant aussi bien la substance active que le liquide dans lequel on la dissolvait, ou quelquefois en ajoutant une certaine quantité du liquide à une quantité connue d'une solution déjà examinée. La densité des solutions a été toujours mesurée (en les pesant dans de petits flacons de verre) à la même ou presque à la même température où les propriétés optiques étaient étudiées. En outre, j'ai toujours rapporté cette densité à celle de l'eau distillée

à + 4° C. Ainsi δ_t représentant la densité à la température t, m le poids apparent d'un certain volume du corps examiné, w le poids apparent du même volume d'eau, Q la densité de l'eau et h celle de l'air à la même température t et sous la pression barométrique actuelle, on a

$$\delta_t = \frac{m}{w}(Q - h) + h.$$

2. *Sucre.* — Quand un corps actif est dissous dans un liquide inactif qui n'agit pas chimiquement sur le premier, on trouve, comme on le sait d'après M. Biot, *le pouvoir rotatoire moléculaire* par la formule

$$[\rho] = \frac{\rho}{\theta \delta \varepsilon},$$

où ρ signifie la rotation observée, ε la quantité de la substance active, δ la densité de la solution, et θ la longueur du tube dans lequel on a observé la solution. Des recherches que j'avais faites il y a quelques années à Christiania m'avaient fait supposer que le pouvoir rotatoire du sucre de canne cristallisable n'était pas rigoureusement constant, mais, au contraire, variable avec la quantité de l'eau. Dans un Mémoire inséré aux *Comptes rendus* (1852, vol. XXXV, p. 233), M. Biot dit aussi qu'il croit que le pouvoir rotatoire du sucre varie avec la concentration; mais M. Biot suppose qne le pouvoir rotatoire s'accroît avec la quantité d'eau, tandis que mes recherches indiquaient la marche contraire. Il était donc d'un intérêt assez grand de constater où était la vérité, et, pour cette raison, j'ai préparé trois solutions du sucre candi le plus pur contenant des proportions de sucre ε égales à 0,3, 0,4 et 0,6. Les valeurs du pouvoir rotatoire $[\rho]$ pour les différentes raies du spectre résultant de mes recherches optiques se trouvent dans le tableau suivant, où l'unité de longueur est supposée égale à 100 millimètres.

NUMÉROS.	VALEURS DE [ρ].					
	C	D	E		F	e
1	+ 53°,30	66°,86	85°,57	88°,52	101°,53	126°,14
2	53,62	67,33	85,56	88,94	"	"
3	53,32	67,02	85,09	88,23	101,23	126,51
Moyenne...	53,41	67,07	85,406	88,563	101,38	126,325

On voit donc que les valeurs trouvées s'accordent pour toutes les raies d'une telle manière, qu'il est indubitable *que le pouvoir rotatoire moléculaire du sucre est rigoureusement constant*.

Si mes recherches anciennes avaient donné un tout autre résultat, la cause en est, je le crois, dans la manière dont j'avais déterminé la proportion de sucre ε en laissant évaporer les solutions jusqu'à en chasser toute l'eau ; car il est bien probable qu'une partie du sucre se transforme en caramel pendant cette opération.

Il est bien connu qu'on a cru autrefois que le produit ρl^2 était constant pour toutes les couleurs, ρ étant la rotation, l la longueur d'ondulation de la lumière. Si nous admettons les valeurs de l trouvées par Frauenhofer, nous aurons pour le sucre

	C.	D.	E.	F.
$\rho l^2 =$	22984	23268	23631	23852

Par des recherches anciennes j'avais trouvé pour l'essence de térébenthine ($\theta = 100$ millimètres) :

	B.	D.	E.	F.	G.
$\rho =$	+ 6°,15	8°,51	11°,80	15°,24	23°,11
$\rho l^2 =$	26465	29522	32647	35848	42531

pour une solution de gomme arabique ($\theta = 100$ millimètres) :

	B.	D.	E.	F.
$\rho =$	$-5°,47$	$6°,78$	$8°,63$	$10°,47$
$\rho l^2 =$	23539	23521	23877	24628

et enfin pour le quartz ($\theta = 1$ millimètre) :

	D.	E.	F.	G.
$\rho =$	$21°,62$	$27°,40$	$32°,65$	$42°,57$
$\rho l^2 =$	75004	75809	76800	78346

On voit que pour tous ces corps le produit ρl^2 est loin d'être constant; il s'accroît, au contraire, toujours avec la réfrangibilité de la lumière.

3. *Acide tartrique*. — Quoique la relation dont je viens de parler entre la rotation et les longueurs d'onde ne soit qu'approximativement vraie, on peut pourtant regarder comme une loi générale que la rotation augmente avec la réfrangibilité des rayons. L'acide tartrique seul paraît faire une exception très-remarquable à cette loi générale en faisant dévier le plan de polarisation des rayons verts plus fortement que celui de toutes les autres couleurs. M. Biot, qui a premièrement aperçu cette singularité, a trouvé, en outre, que le pouvoir rotatoire est très-notablement variable avec la concentration des solutions de l'acide. Quoique M. Biot ait fait des recherches nombreuses et publié des Mémoires très-détaillés (1) sur cette matière, il faut pourtant remarquer que toutes ses recherches sur la variabilité du pouvoir rotatoire se réfèrent à une seule couleur, le rouge entre les raies B et C, et, en outre, que les recherches sur la dispersion si remarquable des plans de polarisation ne se réfèrent pas aux raies fixes du spectre, mais aux couleurs définies par les expressions peu précises de rouge, de jaune, de vert, etc. Pour ces causes, il m'a semblé utile

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XV, page 93; tome XVI, page 229. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, pages 5, 175, 307, 385; tome XI, page 82; tome XXVIII, pages 215, 351; t. XXIX, pages 35, 341, 430.

de répéter les recherches de M. Biot et de les étendre à plusieurs des raies de Frauenhofer, et j'ai donc étudié avec les plus grands soins les propriétés optiques de l'acide tartrique dans six différentes solutions aqueuses.

Je décrirai ici la première expérience avec quelques détails, en citant ensuite seulement les résultats finals.

25 grammes d'acide tartrique furent dissous dans un poids égal d'eau distillée, de sorte que la proportion d'acide contenue dans l'unité du poids de la solution était $\varepsilon = 0,5$; la densité de la solution était $\delta = 1,2628$ (à la température $+ 25°,2$ C.). La solution fut renfermée dans un tube dont la longueur était $\theta = 251^{mm},85$. En observant la solution dans l'appareil de polarisation, j'apercevais au premier coup d'œil un phénomène extraordinaire; car on voit ordinairement que la bande noire dans le spectre dont j'ai fait mention plus haut se déplace dans la même direction où l'on tourne le prisme de Nicol oculaire : c'est-à-dire qu'elle se déplace (pour un corps dextrogyre) du rouge au jaune, etc., quand on tourne le prisme de gauche à droite, et *vice versâ*. Mais ici j'apercevais, en tournant le prisme oculaire à droite, à la fois deux bandes noires; l'une dans la partie rouge, l'autre dans la partie violette du spectre, et en outre, en continuant de tourner le prisme, je voyais ces bandes se déplacer en sens contraire, de manière à se rencontrer dans la partie verte près de la raie E; si je tournais le prisme en arrière, j'apercevais le même phénomène naturellement en sens contraire.

Ce phénomène prouvait déjà sans doute que la rotation avait un maximum pour les rayons verts; mais il était tout à fait impossible de faire directement des mesures exactes, parce que les deux bandes noires étaient trop larges et trop mal limitées. C'est pourquoi je combinais avec le tube qui contenait la solution d'acide, un autre tube rempli d'une solution concentrée de sucre. La différence entre la rotation totale et celle du sucre était la rotation que pro-

duisait la solution d'acide tartrique. De cette manière, j'ai trouvé :

	C.	D.	E.	*b*.	F.	*e*.
$\rho = +11^\circ{,}91$	$12^\circ{,}984$	$13^\circ{,}975$	$13^\circ{,}709$	$13^\circ{,}323$	$10^\circ{,}325$

et admettant les valeurs pour δ, ε et θ, citées plus haut :

$$[\rho] = 7^\circ{,}489 \quad 8^\circ{,}165, \quad 8^\circ{,}788, \quad 8^\circ{,}621 \quad 8^\circ{,}378 \quad 6^\circ{,}493$$

(prenant 100^{mm} comme l'unité de longueur). La température était $= 25^\circ$ C.

En examinant les autres solutions de la même manière, j'ai trouvé des résultats que je donnerai ici réunis dans un tableau, désignant par *e* la quantité d'eau contenue dans l'unité de poids des solutions :

N°.	*e*	δ	VALEURS DE $[\rho]$.					
			C	D	E	*b*	F	*e*
1	0,5	1,2628	$+ 7^\circ{,}489$	$8^\circ{,}165$	$8^\circ{,}788$	$8^\circ{,}621$	$8^\circ{,}378$	$6^\circ{,}493$
2	0,6	1,2024	8,405	9,830	10,708	10,752	11,101	9,315
3	0,7	1,1443	9,347	11,286	12,471	12,618	12,927	11,878
4	0,8	1,09295	10,151	12,433	14,556	14,595	15,214	15,254
5	0,9	1,0434	11,411	13,667	15,603	16,265	18,148	18,580
6	0,9495	1,0207	"	14,298	16,716	"	19,328	20,416

La température a varié pendant ces recherches entre $22^\circ{,}7$ et 25° C; la température moyenne a donc été $= +24^\circ{,}01$ C.

On voit par ce tableau que le pouvoir rotatoire augmente (pour toutes les couleurs examinées) régulièrement avec la quantité d'eau, et en outre que le mode de dispersion des plans de polarisation varie avec la concentration, de manière que le maximum de rotation s'approche de plus en plus de l'extrémité violette du spectre, quand la quantité d'eau s'accroît. Dans le n° 1 le maximum est près de la

raie F, dans les n°s 2 et 3 entre *b* et F, dans le n° 4 entre F et *e*, et dans les n°s 5 et 6, la dispersion est devenue normale en tant que l'angle de rotation augmente continuellement avec la réfrangibilité des rayons; toutefois la rotation augmente si peu de la raie F à la raie *e*, qu'on ne peut pas douter qu'elle n'ait un maximum dans la partie violette du spectre.

On sait que M. Biot a trouvé que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique (pour la lumière rouge entre B et C) peut s'exprimer par une équation linéaire de la forme

$$[\rho] = A + B e,$$

A et B étant deux constantes, *e* la quantité d'eau.

La généralité de cette loi est parfaitement confirmée par mes recherches, non-seulement pour la lumière rouge, mais pour toutes les couleurs examinées. En admettant, dans la formule que je viens de citer, pour A et B les valeurs qui résultent de mes recherches, on aura pour $[\rho]$ les équations suivantes :

Pour C....	$[\rho] = + 2^{\circ},748 + 9^{\circ},446.e,$	
Pour D...	$[\rho] = + 1,950 + 13.030.e,$	
Pour E....	$[\rho] = + 0,153 + 17,514.e,$	
Pour *b* ...	$[\rho] = - 0,832 + 19,147.e,$	
Pour F...	$[\rho] = - 3,598 + 23,977.e,$	
Pour *e*....	$[\rho] = - 9,657 + 31,437.e.$	

Il résulte évidemment de ce tableau, qu'un changement déterminé de la constitution chimique ou moléculaire d'un corps actif agit d'une manière tout a fait différente sur les divers rayons lumineux; dans le cas de l'acide tartrique l'action s'augmente continuellement avec la réfrangibilité des rayons.

Substituant pour *e* dans les équations précédentes successivement les nombres 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 et 0,9495, on obtient pour $[\rho]$ des valeurs qui s'accordent très-bien

avec les valeurs observées, comme on le peut voir dans les tableaux suivants, qui contiennent les rotations calculées et les différences entre celles-ci et les rotations observées :

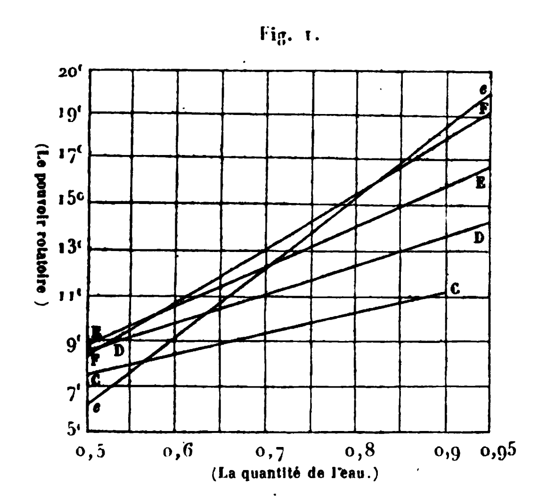
	C		D	
e	[ρ]	DIFFÉRENCES.	[ρ]	DIFFÉRENCES.
0,5	7°,471	− 0°,018	8°,465	+ 0°,300
0,6	8,416	+ 0,011	9,768	− 0,062
0,7	9,361	+ 0,014	11,071	− 0,215
0,8	10,305	+ 0,154	12,374	− 0,059
0,9	11,250	− 0,161	13,677	+ 0,010
0,9495	"	"	14,322	+ 0,024
	E		*b*	
0,5	8,910	+ 0,122	8,741	+ 0,120
0,6	10,661	− 0,047	10,656	− 0,096
0,7	12,413	− 0,061	12,751	− 0,047
0,8	14,164	− 0,392	14,486	− 0,109
0,9	15,915	+ 0,312	16,400	+ 0,135
0,9495	16,782	+ 0,066	"	"
	F		*e*	
0,5	8,390	+ 0,012	6,061	− 0,432
0,6	10,788	− 0,313	9,205	− 0,110
0,7	13,186	+ 0,259	12,348	+ 0,470
0,8	15,584	+ 0,370	15,492	+ 0,238
0,9	17,981	− 0,167	18,636	+ 0,056
0,9495	19,168	− 0,160	20,192	− 0,224

On doit regarder cette concordance comme très-satisfaisante, d'autant plus que la température variait un peu pendant les expériences, et que les valeurs réduites des angles

de rotation sont (pour les solutions les plus diluées) beaucoup plus grandes que les angles directement observés ; les petites erreurs d'observation sont ainsi doublées ou triplées.

La *fig.* 1 représente graphiquement la variabilité du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique : les valeurs de e étant les abscisses et celles de $[\rho]$ les ordonnées.

Fig. 1.



J'ai déja dit plus haut que le mode de dispersion des plans de polarisation varie d'une manière continue avec la proportion d'eau (e) ; or, des équations que je viens de citer, il résulte évidemment que la rotation serait négative pour les rayons les plus réfrangibles, positive pour les moins réfrangibles, si nous admettions pour e des valeurs suffisamment petites ; enfin, e étant nul, on aura :

	C.	D.	E.
$[\rho] =$	$+ 2^\circ,748$	$+ 1^\circ,950$	$+ 0^\circ,153$
	b.	F.	*e.*
	$- 0^\circ,832$	$- 3^\circ,598$	$- 9^\circ,657$

Pour vérifier cette loi j'ai essayé de faire des recherches semblables sur d'autres solutions d'acide tartrique en remplaçant une partie de l'eau par un autre liquide, l'alcool ; les résultats de ces recherches, que j'ai effectuées tout à fait de la même manière que les premières, se trouvent dans le tableau suivant, ou ε est la quantité de l'alcool, E la proportion d'acide tartrique (toutes les autres lettres désignant les mêmes choses que plus haut).

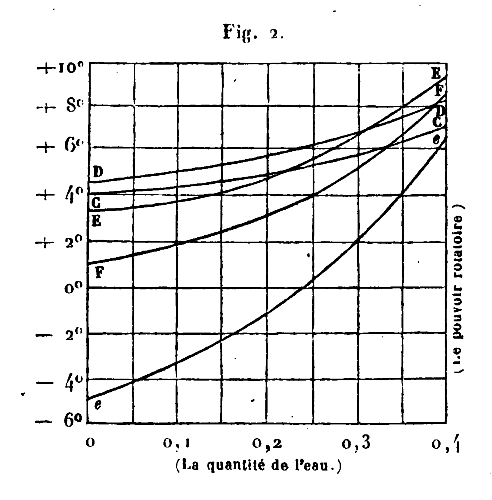
Nos.	ε	E	e	δ	$[\rho]$					
					C	D	E	b	F	e
1	0,1806	0,8194	0,000	0,8852	3°,992	4°,690	3°,531	3°,371	1°,200	−4°,975
2	0,2362	0,6767	0,0871	0,9442	4,460	4,948	3,646	"	1,967	−5,4592
3	0,3309	0,4337	0,2353	1,0495	5,045	6,116	5,148	"	3,572	+0,423
4	0,3949	0,3089	0,2962	1,1109	6,016	6,788	6,806	6,701	5,083	+1,394
5	0,3958	0,2054	0,3988	1,1435	6,971	8,349	9,438	9,494	8,550	+6,423

La température a varié pendant ces recherches entre 20°,6 et 23°,4 ; la température moyenne a donc été = 21°,56 C. On retrouve ici d'une manière générale la même loi pour les variations du mode de dispersion que dans les recherches premières, le maximum de rotation se déplaçant de plus en plus vers l'extrémité rouge du spectre, quand la quantité d'eau diminue : en effet, le maximum se trouve très-près de la raie D dans les nos 1, 2 et 3, dans le n° 4 près de la raie E, et dans le n° 5 entre E et b. Pour la solution n° 1, qui ne contenait que de l'acide et de l'alcool, la dispersion a approximativement le caractère que j'avais soupçonné d'après mes recherches premières : *la rotation étant devenue négative pour les rayons bleus.*

Il est, en outre, facile de comprendre pourquoi la concordance n'est pas parfaite; car : 1° il est bien vraisemblable que l'alcool employé contenait une certaine quantité d'eau, bien que vendu sous le nom d'alcool absolu; et 2° il est possible que l'alcool vraiment absolu exerce sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique une influence analogue à celle de l'eau; et enfin, 3° la température moyenne n'était pas la même pendant ces deux séries d'expériences.

La *fig.* 2, qui représente graphiquement ces derniers résultats, montre qu'on peut exprimer approximativement les rotations comme des fonctions du second degré de la quantité de l'eau. La cause en est vraisemblablement dans la circonstance que la proportion de l'acide, aussi bien que celle de l'eau, se sont continuellement augmentées.

Fig. 2.



Si l'on compare les deux *fig.* 1 et 2, on verra au premier coup d'œil que l'une est en quelque manière la continuation de l'autre. Sur la droite de la *fig.* 2, les courbes relatives aux différentes raies de Frauenhofer se rangent dans le même ordre que sur la gauche de la *fig.* 1; et, de plus, de la marche

des courbes sur une figure on peut approximativement conclure leur marche et leurs accroissements sur l'autre. La plus remarquable est la courbe pour *e*, qui a parcouru l'espace de — 5 degrés (*fig.* 2) jusqu'à + 20 degrés (*fig.* 1).

Quoique cette seconde série des expériences s'accorde avec la première aussi bien qu'on le pouvait espérer selon les circonstances, il serait pourtant d'un intérêt assez grand d'examiner si la concordance serait parfaite pour l'acide tartrique tout à fait pur, c'est-à-dire pour l'acide tartrique dans l'état solide et amorphe. C'est une recherche que je me propose d'effectuer dès que je serai de retour dans ma patrie.

4. *Acide malique*. — M. Pasteur (1) a trouvé, comme l'on sait, de grandes analogies entre l'acide tartrique et l'acide malique, et dans un des Mémoires cités il a exprimé la pensée qu'il serait possible que cet acide possédât des propriétés optiques semblables à celles de l'acide tartrique, quant à la dispersion des plans de polarisation et à la variabilité du pouvoir rotatoire. Pour cette cause, j'ai essayé d'étudier à fond l'acide malique; mais il ne m'a pas été possible d'obtenir un produit pur. Je n'ai eu à ma disposition qu'une solution dite *concentrée*, qui était fortement orangée et dont le pouvoir rotatoire était très-faible. Les angles de rotation ont été

	C.	D.	E.	F.
$\rho =$	$+ 0°,35$	$+ 0°,71$	$+ 1°,54$	$+ 1°,62$

dans un tube de 250 millimètres de longueur. Il semble donc que le mode de dispersion est du même genre que celui du quartz, du sucre, etc.

5. *Camphre naturel*. — Dans un Mémoire que j'ai déjà cité plus haut (*Comptes rendus*, tome XXXV, page 233),

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXI, pages 38 et 42.

M. Biot fait mention de quelques recherches sur le camphre naturel (dissous dans l'alcool ou l'acide acétique), dont les résultats firent voir que le pouvoir rotatoire du camphre varie avec la proportion du dissolvant, et en outre que le camphre disperse les plans de polarisation « suivant un mode très-notablement différent du quartz, des sucres et des huiles essentielles ; » mais M. Biot ne dit pas en quoi ce mode particulier de dispersion consiste.

Cela me fit croire qu'il serait important d'étudier plus profondément le camphre. J'en ai préparé différentes solutions alcooliques, qui furent examinées de la même manière que les autres corps actifs dont je viens de parler. Voici les résultats :

Nos.	*e*	δ	[ρ]					
			C	D	E	*b*	F	*e*
1	0,5	0,8[illegible]907	+34°,057	46°824	67°,53	72°,155	90°,258	136°,04
2	0,6	0,85243	33,672	46,403	66,403	70,649	88,017	133,55
3	0,7	0,8349	32,47	45,253	64,849	68,996	86,085	131,247
4	0,8	0,81937	31,852	43,909	63,708	67,723	84,88	128,96
5	0,94998	0,79804	31,649	43,102	61,499	65,724	80,881	"

Dans ce tableau, *e* signifie la quantité d'alcool. La température moyenne était = 22°,87 centigrades. Les principales conclusions qu'on peut tirer de ces recherches sont les suivantes :

a. Le pouvoir rotatoire du camphre augmente avec la réfrangibilité des rayons beaucoup plus vite que celui de la plupart des corps actifs. En effet, on trouve ici la proportion entre les angles de rotation des rayons C et *e* :

N° 1 comme 1:3,994
N° 2 comme 1:3,966
N° 3 comme 1:4,042
N° 4 comme 1:4,048

Moyenne... 1:4,012

tandis que la même proportion pour le sucre est comme

1:2,635,

et l'on sait que la plupart des autres corps actifs suivent sensiblement la même loi que le sucre.

b. Le pouvoir rotatoire décroît régulièrement avec la concentration de la solution, de manière qu'il se présente comme une fonction linéaire de la quantité d'alcool. Voici les équations qui résultent de mes recherches :

Pour C...... $[\rho] = 38^{\circ},549 - 8^{\circ},517.e$,
Pour D. .... $[\rho] = 51,945 - 9,643.e$,
Pour E...... $[\rho] = 74,331 - 13,427.e$,
Pour *b*...... $[\rho] = 79,348 - 14,505.e$,
Pour F...... $[\rho] = 99,601 - 19,123.e$,
Pour *e*...... $[\rho] = 147,696 - 23,457.e$.

Ces équations s'adaptent parfaitement aux expériences; car en admettant pour *e* successivement les nombres 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 et 0,94998, on trouvera les valeurs suivantes pour $[\rho]$:

	C		D	
e	[ρ] calculé.	DIFFÉRENCES.	[ρ] calculé.	DIFFÉRENCES.
	°	°	°	°
0,5	34,290	+ 0,233	47,124	+ 0,300
0,6	33,439	— 0,233	46,159	— 0,241
0,7	32,587	+ 0,117	45,195	— 0,058
0,8	31,735	— 0,117	44,231	+ 0,322
0,94998	30,458	— 1,191	42,784	— 0,318
	E		*b*	
0,5	67,618	+ 0,088	72,096	— 0,059
0,6	66,275	— 0,128	70,645	+ 0,004
0,7	64,932	+ 0,083	69,195	+ 0,199
0,8	63,589	— 0,119	67,744	+ 0,021
0,94998	61,576	+ 0,077	65,568	— 0,156
	F		*e*	
0,5	90,040	— 0,218	135,967	— 0,073
0,6	88,127	+ 0,110	133,622	+ 0,072
0,7	86,215	+ 0,130	131,276	+ 0,029
0,8	84,303	— 0,577	128,930	— 0,030
0,94998	81,434	+ 0,553	"	"

Une fois seulement pour la raie C, et dans la solution la plus diluée, la différence a la valeur de 1 degré, ce qui s'explique facilement, les valeurs réduites des angles de rotation étant (dans cette expérience) presque huit fois plus grandes que les angles directement observés. Ainsi les erreurs d'observation inévitables sont multipliées par 8. Toutes les autres différences sont si petites, qu'il serait difficile d'obtenir une meilleure concordance.

En terminant, je dirai encore quelques mots d'un mode d'explication qu'on pourrait soupçonner pour la dispersion

singulière des plans de polarisation de l'acide tartrique. Les recherches sur le camphre, dont je viens de faire mention, montrent évidemment que différents corps actifs, suivant la même loi générale de dispersion, peuvent pourtant disperser les plans de polarisation dans des rapports tout à fait différents quant à la rapidité avec laquelle les angles de rotation s'augmentent avec la réfrangibilité des rayons. Or si l'on imagine deux corps actifs qui n'agissent pas chimiquement l'un sur l'autre, dont l'un tourne le plan de polarisation à droite, l'autre à gauche, et en outre que la rotation du premier augmente (avec la réfrangibilité de la lumière) plus vite que celle de l'autre, il est clair qu'on aura, en mêlant ces corps en certaines proportions, des combinaisons qui montreraient des phénomènes optiques tout à fait semblables à ceux de l'acide tartrique, ce que M. Biot a déjà prouvé par ses recherches sur différents mélanges d'essence de térébenthine et de camphre naturel. On pourrait donc regarder l'acide tartrique comme un mélange de deux corps différant seulement à l'égard de leurs propriétés optiques, dont l'un aurait un pouvoir rotatoire négatif, l'autre un pouvoir rotatoire positif, et dont les rotations varieraient avec la réfrangibilité de la lumière en proportions différentes.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la cinnaméine et la péruvine; par M. Kraut (1).

On sait que M. Scharling a émis l'opinion que la cinnaméine était du cinnamate de péruvine, et que la péruvine elle-même était de l'alcool benzoïque ou un isomère de cet alcool. Ce chimiste paraît encore admettre l'existence d'une péruvine différente de l'alcool benzoïque, mais les indications de MM. Fremy et Plantamour semblent démontrer que la péruvine n'est autre chose que de l'alcool benzoïque mélangé avec des quantités variables de toluène, et que l'éther cinnamique de M. Plantamour est de l'alcool benzoïque pur. Dans son second Mémoire, M. Plantamour énumère comme produits de l'action de la potasse alcoolique sur la cinnaméine l'éther cinnamique, l'acide cinnamique, la péruvine et l'acide carbobenzoïque. Il indique comme point d'ébullition de son éther cinnamique 205 degrés : l'alcool benzoïque bout à 204 degrés, tandis que le véritable éther cinnamique bout de 260 à 265 degrés. D'un autre côté, il admet que sous l'influence de la potasse cet éther cinnamique se dédouble en alcool et en acide cinnamique. Il est probable au contraire que le produit en question donne dans ces circonstances du toluène et du benzoate de potasse, et que M. Plantamour a confondu le toluène inflammable avec l'alcool, l'acide benzoïque avec l'acide cinnamique

$$2C^{14}H^{8}O^{2} + KO, HO = C^{14}H^{8} + C^{14}H^{7}KO^{4} + 2HO \text{ (2)}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CVII, page 208 (nouvelle série, tome XXXI), août 1858.

(2) Il y a ici une singulière inadvertance. La formule du benzoate de potasse est $C^{14}H^{5}KO^{4}$ et non pas $C^{14}H^{7}KO^{4}$. Cela conduit à supposer que

Quant à l'acide carbobenzoïque, il n'est autre chose que l'acide benzoïque amorphe décrit par M. E. Kopp.

M. Fremy a obtenu, comme on sait, la métacinnaméine en refroidissant au-dessous de zéro de la cinnaméine dissoute dans l'alcool faible. Les propriétés qu'il attribue à la métacinnaméine s'accordent avec celles de la styracine, et les nombres que lui a donnés l'analyse de cette substance ($C = 80,78$, $H = 6,05$) se rapprochent beaucoup de ceux qu'exige la formule de la styracine, $C^{36}H^{16}O^{4}$ ($C = 81,90$, $H = 6,04$). Comme d'un autre côté M. Scharling a trouvé de la styracine dans le baume du Pérou, il n'est pas permis de douter de l'identité des deux substances, métacinnaméine et styracine.

Sur la réduction du bichlorure d'iridium ($IrCl^{2}$) en chlorures inférieurs; par M. Claus (1).

Il y a quelque temps, MM. Wöhler et Muckle ont observé que le cyanure de potassium réduit facilement le chlorure double d'iridium et d'ammonium en un sesquichlorure double qui se dissout lorsqu'on emploie des liqueurs étendues. Le chlorure double de platine étant réduit beaucoup plus difficilement dans ces conditions, la réaction dont il s'agit peut servir à séparer l'iridium du platine, lorsque ces deux métaux sont mélangés à l'état de chlorures doubles.

D'autres agents peuvent être employés pour opérer la réduction du chlorure d'iridium, $IrCl^{2}$, ou du chlorure double d'iridium et d'ammonium. Lorsqu'on traite ce sel double avec du sulfocyanure de potassium en solution étendue, la réduction s'opère peu à peu à la température

l'action de la potasse sur l'alcool benzoïque donne lieu à un dégagement d'hydrogène ou à la formation d'un carbure $C^{14}H^{10}$. (A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 129 (nouvelle série, tome XXXI), août 1858.

ordinaire. Le sesquichlorure d'iridium se dissout dans la liqueur avec une couleur vert-olive. Si le chlorure double d'iridium renferme du chlorure double de platine, celui-ci reste à l'état d'une poudre rouge. La liqueur devient acide par suite de la formation de l'acide sulfocyanhydrique et d'une petite quantité d'acide sulfurique. En même temps l'odeur de l'acide prussique se fait sentir, et il reste à l'état insoluble une poudre jaune, produit de décomposition de l'acide sulfocyanhydrique, analogue à l'acide sulfocyanhydrique sulfuré de Woskresensky ($Cy S^3 + H$). Le meilleur moyen de réduire le bichlorure d'iridium consiste à le traiter par l'acide sulfureux. Le sel double d'iridium et d'ammonium se réduit encore en sesquichlorure double, qui se dissout dans la liqueur en lui communiquant une teinte verte, tandis que le sel double de platine, s'il y en a, reste à l'état insoluble. Il arrive même, dans cette circonstance, qu'une portion du sesquichlorure d'iridium se réduit à l'état de protochlorure. Cette réduction du sel double de sesquichlorure d'iridium peut être opérée complétement et facilement si l'on fait chauffer la solution verte avec du bisulfite de potasse jusqu'à ce la couleur verte soit passée au rouge. Si on évapore la solution avec précaution, on obtient des cristaux rouge de minium d'un sel double formé par une combinaison de chlorure double de potassium et d'iridium et de sulfite double de potasse et de protoxyde d'iridium,

$$(2 K Cl, Ir Cl) + [2 (KO, SO^2), Ir O, 2 SO^2] + 12 Aq.$$

Ce que Berzélius a écrit sur le protochlorure d'iridium est certainement erroné. Dans ses combinaisons doubles, ce chlorure possède une couleur rouge minium, et non pas une couleur verte comme l'indique Berzélius : la couleur verte caractérise les combinaisons du sesquichlorure d'iridium.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps le sel rouge en

question avec du bisulfite de potasse, il se transforme en un sel blanc peu soluble renfermant 3(KO, SO^2), Ir O, 2SO^2 + 5Aq. L'existence de ce sel tend à démontrer celle du protoxyde d'iridium, Ir O.

C'est un fait digne de remarque que presque tous les métaux qui accompagnent le platine forment des sulfites doubles :

Le chlorure double d'osmium et de platine, traité par le bisulfite de soude, se transforme en un sulfite double incolore, qui renferme 3(KO, SO^2) + OsO, 2SO^2 + 5Aq.

Le bichlorure de platine est réduit par l'acide sulfureux d'abord en protochlorure et finalement en sulfite de protoxyde incolore. Ce dernier sel, traité par le sulfite de potasse, forme le sel double, 3(KO, SO^2), PtO 2SO^2 + $2\frac{1}{2}$ Aq.

Tous ces sulfites doubles sont décomposés par l'acide chlorhydrique; mais seuls les 3 équivalents d'acide sulfureux du sulfite de potasse sont chassés par l'acide minéral.

La combinaison du sesquichlorure de rhodium et de chlorure de potassium se transforme aussi sous l'influence de l'acide sulfureux en un sulfite double incolore et peu soluble.

L'hydrogène sulfuré opère facilement la réduction du chlorure double iridico-ammonique.

Les méthodes que l'on vient d'indiquer et qui sont fondées sur la réduction du bichlorure d'iridium plus facile que celle du bichlorure de platine, peuvent être appliquées à la séparation industrielle de l'iridium et du platine, et par conséquent à l'extraction de ce dernier métal des résidus de platine.

Lorsqu'on dissout du minerai de platine dans l'eau régale, on obtient une solution qui renferme, indépendamment du platine, tous les métaux qui l'accompagnent. Parmi tous ces métaux, l'iridium a la plus grande tendance à se mêler au platine. Il est isomorphe avec lui et forme comme lui, avec le sel ammoniac, un chlorure double insoluble et qui, en

se précipitant avec le chlorure double de platine, fait passer au rouge la couleur jaune de cette combinaison.

Si l'on évapore à siccité la solution platinique ou même si l'on se contente de l'exposer pendant quelques jours à la lumière solaire, le bichlorure d'iridium, plus réductible que le bichlorure de platine, se transforme en sesquichlorure. Que l'on traite maintenant la solution avec du sel ammoniac, on obtiendra un précipité d'un jaune pur. Car la combinaison de sesquichlorure d'iridium et de chlorure d'ammonium, hétéromorphe avec le chlorure double de platine et d'ammonium, est aussi plus soluble que lui et ne se précipite pas dans ces circonstances.

Il est à regretter que l'iridium ne soit pas encore devenu l'objet d'une application industrielle importante. Avec les résidus de platine, qui sont presque sans valeur, on pourrait préparer des quantités considérables de ce beau métal. Au reste, que l'industrie métallurgique le prépare et le livre aux arts, tôt ou tard les applications se présenteront d'elles-mêmes.

Sur le niobium; par M. H. Rose (1).

Les combinaisons du niobium paraissent être plus répandues dans la nature que celles du tantale. J'indiquerai plus tard les minéraux qui me paraissent renfermer du niobium. Jusqu'ici je n'ai examiné que la colombite de Bodenmais et de l'Amérique du Nord et la samarskite de l'Oural, et j'ai reconnu que les acides métalliques qu'on peut en séparer sont des oxydes du niobium. De son côté M. Weber a démontré l'existence du niobium dans la fergusonite. Plus tard on l'a rencontré dans d'autres minéraux.

Avec le tantale je n'ai pu préparer qu'à un seul degré d'oxydation l'acide tantalique, bien que je soupçonne l'existence d'oxydes inférieurs. Le niobium, au contraire,

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV, page 310. (Juin 1858.)

forme deux combinaisons avec l'oxygène, de véritables acides. Ces acides du niobium, quoique renfermant des quantités différentes d'oxygène, offrent entre eux tant et de si grandes analogies, que pendant longtemps il m'a paru difficile d'admettre qu'ils appartiennent à deux classes d'oxydes complétement différents. Comme d'un autre côté il est impossible de transformer directement un acide dans l'autre, je les ai regardés d'abord comme les oxydes de deux métaux différents, et je n'ai abandonné cette opinion qu'après avoir reconnu que les chlorures qui donnent ces acides en se décomposant par l'eau peuvent être produits à volonté.

J'ai trouvé, en outre, qu'en oxydant les combinaisons sulfurées du niobium, on obtient tantôt l'un, tantôt l'autre des acides, suivant que le sulfure a été préparé avec l'un ou avec l'autre acide. Ce sont là des faits qui n'ont pas d'analogues en chimie et qui ont longuement fixé mon attention.

Niobium métallique. — Le niobium peut être réduit de différentes manières à l'état métallique.

Le meilleur procédé consiste à décomposer par le sodium les combinaisons du fluorure ou du sous-fluorure de niobium avec les fluorures alcalins. L'opération peut s'exécuter dans un petit creuset de fer, dans lequel on dispose par couches alternatives le fluorure double et le sodium réduit en plaques minces. On expose le creuset pendant dix minutes à une chaleur rouge intense. Après le refroidissement on obtient une masse noire que l'on traite avec précaution par l'eau froide. Le niobium, qui se sépare à l'état d'une poudre noire, est d'abord épuisé par l'eau bouillante, puis lavé avec de l'eau renfermant un peu d'alcool, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne laissent plus de résidu à l'évaporation.

Il est bon de disposer sur le mélange de fluorure et de sodium une couche assez épaisse de chlorure de potassium, qui préserve le fluorure et le sodium de l'oxydation et qui empêche ainsi la formation d'un sous-niobate alcalin.

Le niobium métallique se distingue à beaucoup d'égards

du tantale. Il est noir comme ce métal et conduit comme lui l'électricité ; mais il est plus facilement attaqué par les réactifs.

A l'état sec, il ne se dissout que partiellement et lentement dans l'acide chlorhydrique bouillant ; mais lorsqu'on le chauffe encore humide avec cet acide étendu, il se dissout complétement avec dégagement d'hydrogène. La solution incolore donne avec l'ammoniaque un abondant et volumineux précipité brun, qui s'oxyde pendant le lavage sur le filtre et finit par se transformer en un acide parfaitement blanc. Il paraîtrait, d'après cela, que la solution chlorhydrique donne avec l'ammoniaque un oxyde inférieur du niobium, qui absorbe de l'oxygène lorsqu'on l'expose à l'air à l'état humide.

Le niobium ne se dissout pas dans l'acide nitrique, pas même à l'ébullition. L'eau régale paraît en dissoudre moins que l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps le niobium avec un excès d'acide sulfurique, il se dissout en formant une solution brune. Lorsqu'on étend cette liqueur avec beaucoup d'eau, elle devient incolore, et l'ammoniaque en précipite de l'acide hyponiobique un peu coloré en brun par un oxyde inférieur.

Fondu avec du sulfate acide de potasse, le niobium s'oxyde. Lorsqu'on épuise la masse par l'eau, il reste de l'acide hyponiobique.

L'acide fluorhydrique s'échauffe au contact du niobium et le dissout à chaud en dégageant de l'hydrogène. La dissolution s'opère très-rapidement lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à l'acide fluorhydrique.

Par l'ébullition avec une solution de potasse caustique, il se dissout peu à peu avec formation d'hyponiobate de potasse. Cette oxydation est très-rapide lorsqu'on fond le métal avec du carbonate de potasse.

Le niobium possède les mêmes propriétés, qu'il ait été

réduit par le sodium d'un fluorure correspondant, soit à l'acide niobique, soit à l'acide hyponiobique. J'attache quelque poids à cette circonstance, et j'ai cru devoir soumettre à une étude comparative le niobium retiré de ces deux espèces de fluorures.

Le métal réduit du fluorure correspondant à l'acide niobique possédait une densité de 6,297. Calciné à l'air, il en a absorbé l'oxygène avec une vive incandescence. 100 parties de métal en ont absorbé 20,61 pour 100. Chauffé dans un courant de chlore, il s'est transformé avec dégagement de lumière en deux chlorures, un chloride de niobium jaune et volatil et un sous-chloride blanc et volumineux, ce dernier prédominant de beaucoup. Il est resté un résidu dans la boule où l'on avait déposé le niobium. D'après le poids de ce résidu, on a pu calculer que la substance employée ne renfermait en réalité qu'environ 81,58 pour 100 de niobium pur. Quoi qu'il en soit, par l'oxydation de ce métal il ne forme pas de l'acide niobique NbO^2, mais bien de l'acide hyponiobique Nb^2O^3.

En décomposant par le sodium un sous-fluorure correspondant à l'acide hyponiobique, on a obtenu un métal dont la densité a été trouvée $= 6,300$. 100 parties de ce métal ont absorbé par la calcination à l'air 22,16 parties d'oxygène. L'acide obtenu renfermait 18,01 pour 100 d'oxygène (l'acide hyponiobique doit en renfermer 19,73 pour 100). Le métal employé était donc assez pur, circonstance qui est déja indiquée par sa densité considérable. Chauffé dans le chlore, il a donné les deux chlorures de niobium.

L'acide hyponiobique est réduit par le phosphore lorsqu'on fait passer les vapeurs de ce corps sur de l'hyponiobate de soude chauffé au rouge dans un tube. On obtient ainsi une masse noire, d'où l'eau extraît du pyrophosphate de soude. Il reste du niobium sous forme d'une poudre noire. Ce métal, ayant été chauffé doucement dans un courant très-rapide de chlore sec, s'est transformé entièrement en

chlorure jaune, sans mélange de sous-chlorure. Calciné pendant longtemps à l'air, il a absorbé 15,3 pour 100 d'oxygène. Il ne renfermait donc en réalité que 62,55 pour 100 de niobium pur.

Il résulte de ces expériences que l'hyponiobate de soude est réduit beaucoup plus facilement par le phosphore que le tantale (1).

Chlorures de niobium (2).— Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, le niobium forme deux chlorures. Pendant longtemps j'avais cru que ces chlorures renfermaient deux métaux différents; mais j'ai reconnu qu'il n'en était pas ainsi, et je conserve la dénomination de *niobium* au métal unique que contiennent ces chlorures et les oxydes qui en dérivent. Je nomme *chloride de niobium* un chlorure jaune qui donne, en décomposant l'eau, l'*acide niobique*. Ce sont les deux composés que j'avais d'abord désignés sous le nom de chlorure de pélopium et d'acide pélopique.

Je nomme *sous-chloride de niobium* un chlorure blanc moins riche en chlore que le précédent, et qui donne l'acide hyponiobique.

Le chloride jaune de niobium ressemble au chloride de tantale; cependant sa couleur est d'un jaune plus pur et plus intense que celle de ce dernier composé. Comme lui il se volatilise, avant de fondre, vers 125 degrés. Il ne fond qu'à 212 degrés. L'eau le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide niobique dont la presque totalité se précipite. La petite partie qui reste en dissolution ne peut pas être précipitée complétement par l'ammoniaque.

De tous les composés du niobium, ce chlorure est celui qui convient le mieux pour la détermination du poids atomique du niobium. La décomposition du chlorure par l'eau n'a pas donné, à ce point de vue, des résultats satisfaisants.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome L, page 182.

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV, page 432. (Juillet 1858.)

La méthode à laquelle on a donné la préférence pour l'analyse de ce chlorure consiste à le décomposer par une solution de carbonate de soude. Il se précipite un sous-niobate alcalin. On chauffe à l'ébullition, puis on acidule par l'acide sulfurique et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé. L'acide niobique précipité est recueilli sur un filtre. De la solution filtrée l'ammoniaque précipite une petite quantité d'acide niobique. On lave les deux portions d'acide niobique avec de l'eau, et après le lavage on les calcine dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Le chlore est dosé dans la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage.

En prenant la moyenne de trois analyses qui ont été faites par cette méthode, on trouve que 100 parties de chloride de niobium renferment

Niobium....	40,77
Chlore.	59,23
	100,00

D'après cela, la composition de l'acide niobique serait de

Niobium....	75,32
Oxygène....	24,68
	100,00

L'analyse des combinaisons de l'acide niobique a montré que ces nombres ne sont pas encore entièrement corrects. En raison de l'analogie que l'on remarque entre les acides tantalique et niobique, je ne fais aucune difficulté de représenter la composition de ce dernier acide par la formule

$$Nb\,O^2.$$

et, par conséquent, celle du chloride de niobium par la formule

$$Nb\,Cl^2.$$

Le chloride de niobium se dissout dans l'acide sulfurique

concentré avec dégagement de gaz chlorhydrique. Par l'ébullition la solution se trouble et se prend en gelée par le refroidissement. Lorsqu'on y ajoute de l'eau, une partie de l'acide niobique se dissout dans la liqueur acide; mais par l'ébullition presque tout se précipite.

Le chloride de niobium se dissout dans l'acide chlorhydrique froid; mais la solution se trouble au bout de quelque temps et se prend en masse. Lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique, on obtient une solution trouble qui ne se prend pas en gelée. On peut ajouter de l'eau à cette solution sans la troubler. Le zinc y développe une couleur bleue.

Lorsqu'on chauffe le chloride de niobium avec une solution de potasse, il se dissout en grande partie. L'alcool le dissout également en ne laissant qu'un faible résidu.

Bromide de niobium. — Pour le préparer on a calciné dans un tube un mélange d'un acide de niobium avec beaucoup de charbon dans une atmosphère d'acide carbonique et on y a dirigé de la vapeur de brome, qu'on a entraînée par un courant rapide d'acide carbonique. On a obtenu ainsi un sous-bromide jaunâtre, volumineux, moins volatil que le sous-chloride, et auquel a été mélangé un bromide rouge pourpre.

Pour préparer le sous-bromide à l'état de pureté, on a décomposé par le brome, dans un courant d'acide carbonique, un mélange d'acide hyponiobique avec deux fois son poids de charbon. On a obtenu ainsi une quantité notable d'un sous-bromide volumineux, qu'on a pu sublimer complétement dans un courant de vapeur de brome. L'eau transforme complétement ce sous-bromide en acide bromhydrique et en acide hyponiobique. Il est dissous par les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés.

Sur l'acide eugénique; par M. C.-G. Williams (1).

Le principe oxygéné et acide de l'essence de girofle a été soumis à un examen attentif par un grand nombre de chimistes. Néanmoins sa composition et sa vraie formule sont encore l'objet de quelques doutes. M. Dumas avait déduit de ses analyses la formule

$$C^{40} H^{24} O^{10}.$$

MM. Ettling et Stenhouse ont adopté la formule

$$C^{48} H^{30} O^{10},$$

tandis que M. Gerhardt a proposé la formule plus simple

$$C^{20} H^{12} O^{4}.$$

Cette dernière formule, qui s'accorde d'ailleurs avec les analyses de l'eugénate de baryte que l'on doit à M. Ettling, exprime la vraie composition de l'acide dont il s'agit.

Cet acide a été préparé par l'action d'une solution moyennement concentrée de potasse sur l'huile de girofle. La solution alcaline, séparée de l'hydrocarbure insoluble, a été soumise à l'ébullition pendant quelque temps pour chasser les dernières traces de carbure d'hydrogène et traitée après le refroidissement par un excès d'acide chlorhydrique. L'acide eugénique s'est séparé sous la forme d'une couche huileuse. Il bout à 251 degrés. Sa densité à + 14 degrés a été trouvée de 1,0684. Il renferme C = 73,1, H = 7,7. La formule

$$C^{20} H^{12} O^{4}$$

exige

C.....	73,7
H.....	7,32

L'acide eugénique se colore par l'ébullition, et paraît

(1) *Chemical Gazette*, page 170, 1858. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 238 (nouvelle série, tome XXXI), août 1858.

se décomposer pendant la distillation. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau de baryte, il se forme un sel barytique très-stable, qui se dépose en paillettes nacrées du sein de sa solution alcoolique ou aqueuse. Le sel, séché à 100 degrés, renferme 33,4 pour 100 de baryte; ce qui correspond à la formule

$$C^{20} H^{11} Ba O^{4}.$$

Ces analyses démontrent l'isomérie de l'acide eugénique et de l'acide cuminique.

Quant au carbure d'hydrogène que renferme l'essence de girofle, il bout, d'après mes expériences, à 251 degrés. C'est un isomère de l'essence de térébenthine, et, à quelques égards, il montre une grande ressemblance avec l'essence de cubèbe ou de copahu. Il est plus épais que l'essence de térébenthine, et ne se dissout que dans 25 à 30 parties d'alcool à 85 de densité. Sa densité à 14 degrés est de 0,9016.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Expériences sur l'étincelle électrique; par M. Feddersen (1).

M. Feddersen s'est servi du miroir tournant de Wheatstone pour quelques recherches qui l'ont conduit à des résultats intéressants bien qu'incomplets. Le miroir tournant recevait d'une machine électro-magnétique un mouvement de rotation très-sensiblement uniforme (quarante tours environ par seconde); la même machine opérait la décharge à un instant donné à l'aide d'un arrangement qu'il n'est pas possible de faire comprendre sans figure. En arrière du miroir tournant et à la distance où l'œil devait apercevoir l'image de l'étincelle allongée par suite de la rotation du miroir, M. Feddersen avait placé une échelle divisée en millimètres, sur laquelle cette image paraissait se projeter, ce qui permettait de mesurer avec quelque approximation sa longueur totale ou la longueur de ses diverses parties. Enfin, pour donner à la décharge une durée un peu longue qui rendît les observations plus faciles, on introduisait dans le circuit une ou plusieurs colonnes d'eau distillée.

Rien n'est plus variable que l'aspect sous lequel se présente l'image de l'étincelle dans le miroir tournant; on peut néanmoins dans ces divers aspects discerner deux types

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 69. (Février 1858.)

fondamentaux que M. Feddersen désigne sous les noms de *décharge continue* et de *décharge intermittente*.

L'étincelle étant produite entre deux boules métalliques placées l'une au-dessus de l'autre dans la même verticale, de façon que le milieu de l'étincelle soit à la hauteur du milieu du miroir, l'image de la décharge continue se compose d'une ligne droite verticale nettement terminée, et de deux bandes parallèles et horizontales faiblement lumineuses, partant des deux extrémités de cette ligne droite et séparées par un intervalle plus ou moins obscur. Le phénomène consiste donc en une étincelle lumineuse de durée inappréciable dont l'image est la ligne droite verticale, et d'une décharge de durée sensible qui n'est lumineuse qu'aux deux extrémités de l'espace qu'elle traverse et est à peu près obscure sur le reste de son trajet. Pour obtenir entre les bandes horizontales un espace absolument obscur, il est nécessaire d'introduire dans le circuit une colonne d'eau de très-grande résistance. Si la résistance est faible, il n'y a pas obscurité complète dans l'espace intermédiaire aux deux bandes horizontales dont il s'agit. La terminaison de ces bandes horizontales est le plus souvent brusque et très-marquée; rarement elle résulte d'une diminution graduelle de largeur et d'éclat.

L'image de la décharge intermittente est formée d'une série de lignes droites verticales lumineuses, très-nettement séparées par des intervalles obscurs; ces intervalles obscurs, d'abord sensiblement égaux entre eux, deviennent ensuite de plus en plus grands à mesure qu'on s'approche de la fin de la décharge.

Le plus souvent l'image de l'étincelle est en quelque sorte la superposition des deux images précédentes plus ou moins complétement développées, et indique que la décharge continue et la décharge intermittente ont existé successivement ou même simultanément. D'une manière générale

on peut dire que la décharge continue est caractéristique des petites résistances, et la décharge intermittente caractéristique des grandes résistances.

L'étincelle de la décharge continue, regardée directement, se présente comme une ligne lumineuse homogène de largeur médiocre et est accompagnée d'un bruit sec. La décharge intermittente présente, au contraire, quelquefois l'apparence d'une aigrette et est toujours accompagnée d'un bruissement de durée sensible.

Dans quelques expériences où le courant d'air résultant de la rotation du miroir s'était communiqué à l'air compris entre les boules du micromètre on a observé un phénomène intéressant. Les premières étincelles de l'image de la décharge intermittente ont paru parfaitement rectilignes, mais les suivantes se sont peu à peu courbées dans le sens du courant d'air, comme si les premières étincelles eussent fait dans la couche d'air une trouée rectiligne, que le mouvement de l'air eût graduellement recourbée et à travers laquelle les autres étincelles eussent continué de passer.

M. Feddersen a recherché comment variait l'intervalle de deux étincelles successives de la décharge intermittente lorsqu'on faisait varier soit la distance explosive, soit la résistance du circuit traversé par la décharge. Comme, d'après ce qui précède, cet intervalle n'est constant qu'au commencement de la décharge et va ensuite en augmentant, c'est seulement sur les premières étincelles de la décharge intermittente qu'ont porté les observations. M. Feddersen a ainsi reconnu que l'intervalle de deux étincelles successives augmente avec la résistance, mais diminue quand la distance explosive s'accroît. D'ailleurs les phénomènes sont sujets à trop d'irrégularités pour qu'il soit possible de discerner aucune loi précise.

La durée totale de la décharge augmente d'ailleurs avec la résistance; elle augmente pour une charge donnée avec

la surface de la batterie et probablement aussi avec la distance explosive. Ces expériences n'ont pu être tentées qu'avec des résistances relativement petites, l'introduction d'une longue colonne d'eau dans le circuit pouvant faire varier dans le rapport de 3 à 1 la fraction totale de la charge qui se décharge par étincelle entre les deux boules du micromètre.

Sur la réfraction du son; par M. Hajech (1).

Nous avons inséré dans ces *Annales* (2) l'analyse de quelques expériences de M. Sondhauss sur la réfraction du son, faites à l'aide d'une lentille de collodion pleine d'acide carbonique. M. Hajech a étudié le même phénomène à l'aide de prismes remplis d'air ou de divers liquides, et a ainsi démontré que les lois de la réfraction du son étaient exactement celles de la réfraction de la lumière.

Les prismes de M. Hajech étaient des tubes de verre de diverses longueurs et du diamètre uniforme de 77 millimètres fermés à leurs extrémités par des membranes très-minces plus ou moins inclinées sur l'axe du tube, et engagés dans un trou pratiqué à travers la paroi commune de deux salles voisines. Dans l'une des salles était l'appareil producteur du son, placé au centre d'une caisse d'où partait un tube cylindrique qui venait s'engager sur l'une des extrémités du tube et fixait ainsi la direction de l'onde incidente; dans l'autre salle était l'observateur qui cherchait la position où il entendait le son transmis avec le plus d'intensité; un cercle gradué, dessiné sur le parquet de la chambre et ayant pour centre la projection du centre de la deuxième

(1) *Nuovo Cimento,* mars 1857.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXV, page 505.

face du prisme, permettait de mesurer l'angle du rayon réfracté avec le rayon incident. Les précautions convenables étaient prises pour que le son ne pût arriver à l'observateur par une autre voie que le prisme; les observations étaient faites tantôt de jour, tantôt de nuit, et souvent avec le concours de personnes étrangères dont l'ouïe avait des degrés de sensibilité très-différents. Le son était produit par un timbre que frappait un marteau mû par un mouvement d'horlogerie.

Pour simplifier les conditions de l'expérience, la première membrane a toujours été normale à l'axe du tube et aux rayons incidents; la seconde membrane seule a été plus ou moins inclinée. Les membranes ont été alternativement en collodion, en caoutchouc, en gutta-percha, en papier fin, sans que le résultat des expériences ait changé; M. Hajech a même pu se servir de minces lames de mica. Il n'y a eu de différence que dans l'intensité et non dans la direction du son. On a soumis à l'expérience divers gaz et même deux liquides, l'eau et une dissolution saturée de potasse. On a de la sorte observé les faits suivants :

1°. Toutes les fois que le tube a été rempli d'air atmosphérique, il n'y a eu aucune réfraction, quel que fût l'angle d'incidence.

2°. Il n'y a pas eu non plus de réfraction toutes les fois que la seconde membrane a été, comme la première, normale aux rayons sonores, quel que fût dans ce cas le gaz ou le liquide dont le prisme était rempli.

3°. Dans tous les autres cas il y a eu réfraction conformément à la loi de Descartes, et l'indice de réfraction a été égal au rapport des vitesses du son dans les deux milieux. On jugera par le tableau suivant de l'exactitude avec laquelle ces lois se vérifient.

NATURE DU GAZ OU DU LIQUIDE.	ANGLE d'incidence.	ANGLE DE RÉFRACTION	
		observé	calculé.
	° ′	° ′	° ′
Hydrogène	35.50	8.00	8.50
Id	25.00	7.00	6.22
Gaz ammoniaque	41.00	29.20	30.22
Id	35.50	25.00	26.50
Gaz à éclairage	35.50	25.40	"
Acide carbonique	35.50	49.50	48.19
Id	25.00	33 20	32.33
Acide sulfureux	35.50	62.30	61.22
Id	25.20	40.00	39.24
Eau de rivière	35.50	7.40	7.58
Id	25.00	5.00	5.37
Dissolution saturée de potasse	35.50	6.15	"
Id	25.00	5.10	"

4°. La longueur des prismes et la hauteur du son sont sans influence.

Enfin M. Hajech a concentré le son en un foyer avec des lentilles convexes pleines d'un fluide où la vitesse du son est moindre que dans l'air, tel que l'acide carbonique ou l'acide sulfureux, et avec des lentilles concaves pleines d'un fluide où la vitesse du son est plus grande que dans l'air, tel que l'eau ou l'hydrogène.

Mémoire sur la résistance électrique des métaux à diverses températures; par M. Arndtsen (1).

M. Arndtsen a exécuté, sur la résistance des métaux à diverses températures, une série d'expériences dans lesquelles il s'est principalement proposé d'écarter une cause d'erreur qui paraît avoir échappé aux autres expérimen-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV. (Juin 1858.)

tateurs, le contact du fil étudié avec un liquide chaud qui est toujours un peu conducteur, et d'autant plus conducteur que la température est plus élevée. A cet effet chaque fil métallique, soigneusement recouvert de soie, était d'abord enroulé sur une éprouvette de verre de faible diamètre, et on soudait à ses extrémités libres deux fils de cuivre gros et courts, terminés par des capsules pleines de mercure; on plaçait ensuite le système dans une éprouvette plus large, qu'on fermait par un bouchon de liége qui livrait passage aux deux gros fils de cuivre et à la tige d'un thermomètre dont le réservoir occupait le milieu de l'éprouvette intérieure. Enfin le tout était plongé dans un bain d'eau ou d'huile maintenu à une température constante par l'action d'une lampe à alcool.

Les résistances ont été d'abord mesurées par la méthode différentielle de Wheatstone et à l'aide d'un rhéostat. L'arrangement des expériences était tel, que la résistance de la portion du rhéostat introduite pour faire équilibre au fil étudié était exactement dix fois plus grande que la résistance de ce fil. M. Arndtsen n'a étudié ainsi que le cuivre et le platine. Dans une autre série d'expériences qui a compris un plus grand nombre de métaux, il a fait usage de la méthode du galvanomètre différentiel, et il a remplacé le rhéostat par un fil de cuivre tendu; le galvanomètre était un galvanomètre de Weber. Cette deuxième série a été exécuté à Gœttingue dans le laboratoire de M. Weber.

Enfin, pour donner à ces mesures une signification précise, M. Arndtsen a déterminé, par la méthode de M. Weber, la résistance spécifique de son fil de cuivre de comparaison exprimée en *unités absolues* (1). Il a pu ainsi rapporter à l'unité absolue toutes ses déterminations.

(1) La méthode de M. Weber est décrite dans la deuxième partie de ses *Elcktrodynamische Maassbestimmungen,* imprimée à Leipsig en 1852. Je me

Les expériences ont montré que, pour le plus grand nombre des métaux étudiés, la résistance croît proportionnellement à la température, ainsi que l'avait trouvé M. Edmond Becquerel il y a quelques années. Tel est le cas de l'argent, du cuivre, de l'aluminium, du platine et du plomb. Dans le cas du laiton, de l'argentan et du fer, les variations de la résistance s'écartent sensiblement de la proportionnalité aux variations de température, et ne peuvent être représentées convenablement que par une formule parabolique du second degré. Si l'on désigne par t la température en degrés centigrades, les formules suivantes représentent les résistances spécifiques des divers métaux exprimées en unités absolues.

Argent.............	$R = 241190 + 823,471\,t$,
Cuivre.............	$R = 244370 + 901,456\,t$,
Aluminium n° 1 (préparé à Paris)......	$R = 427616 + 1555,924\,t$,
Aluminium n° 2 (préparé à Gœttingue)..	$R = 476218 + 1622,903\,t$,
Laiton............	$R = 949086 + 1577,381\,t - 2,5948\,t^2$,
Argentan...........	$R = 1289815 + 499,623\,t + 0,71946\,t^2$,
Fer......	$R = 1626643 + 6718,686\,t + 8,5745\,t^2$,
Platine..............	$R =$
Plomb.............	$R = 2631490 + 9914,665\,t$.

Les formules sont valables entre les limites des observations, c'est-à-dire entre 0 et 200 degrés. Si l'on s'en sert

---

bornerai à rappeler que l'unité absolue de résistance est la résistance du circuit dans lequel une force électromotrice égale à l'unité développe un courant égal à l'unité. L'unité de force électromotrice est la force électromotrice d'induction qui, en un lieu où l'action magnétique terrestre serait égale à l'unité de force, se développerait dans un circuit fermé, lorsque par suite d'une rotation la projection de l'aire de ce circuit sur un plan perpendiculaire à l'aiguille d'inclinaison augmenterait d'une quantité égale à l'unité de surface.

pour calculer les valeurs des résistances aux températures 0, 100 et 200 degrés, et si on change l'unité de façon qu'à 0 degré la résistance du cuivre soit représentée par 100, on obtient le tableau suivant qui est très-propre à montrer la diversité des lois d'accroissement qui conviennent aux divers métaux. On y voit qu'en particulier l'ordre des résistances du fer et du platine est interverti dès la température de 100 degrés.

	0°.	100°.	200°.
Argent	98,69	132,39	166,08
Cuivre	100,00	136,89	173,78
Aluminium n° 1	174,98	238,65	302,32
Aluminium n° 2	194,13	260,29	326,45
Laiton	388,35	442,27	474,95
Argentan	527,12	544,60	556,20
Fer	665,62	974,64	1351,84
Platine	678,11	900,01	1121,01
Plomb	1076,80	1482,50	1888,20

Note sur les stries que présente la décharge électrique dans le vide ; par M. Grove (1).

M. Grove a plusieurs fois émis une opinion d'après laquelle les stries de la décharge électrique seraient dues à l'interférence de deux ou de plusieurs décharges successives, dont suivant lui se composerait l'étincelle lumineuse produite dans le vide. Quoi qu'on puisse penser de cette hypothèse, que M. Grove ne donne pas lui-même comme démontrée, on doit reconnaître qu'elle a conduit son auteur à trouver le moyen de faire disparaître les stries dans les conditions où elle se produisent ordinairement. Il suffit d'interrompre le circuit induit en un de ses points et d'écarter de plus en plus l'une de l'autre les deux extrémi-

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XVI, page 18. (Juillet 1858.)

tés du fil induit que sépare cette interruption. Si l'interruption est peu considérable, l'étincelle produite dans une vapeur ou un gaz très-raréfié présente le phénomène ordinaire de la stratification; mais si l'interruption atteint la limite qu'on ne pourrait dépasser sans empêcher le courant induit de s'établir, la lumière stratifiée est remplacée par une image lumineuse parfaitement continue. En même temps l'étincelle qui se produit à l'interruption donne naissance à un bruit sec et net; lorsqu'au contraire on voit des stries dans la décharge qui traverse le vide, l'étincelle produite à l'interruption fait entendre un bruit moins net accompagné d'un léger bourdonnement. Il paraît très-probable à M. Grove que dans le cas où il n'y a pas de stries la décharge électrique est absolument simple, la grande épaisseur de la couche d'air qui interrompt le circuit ne laissant passer que la plus forte des décharges dont l'ensemble constitue la décharge à lumière stratifiée qui s'observe ordinairement.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LIV. (3e Série.)

Pages.

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur l'assimilation du carbone par les feuilles des végétaux.

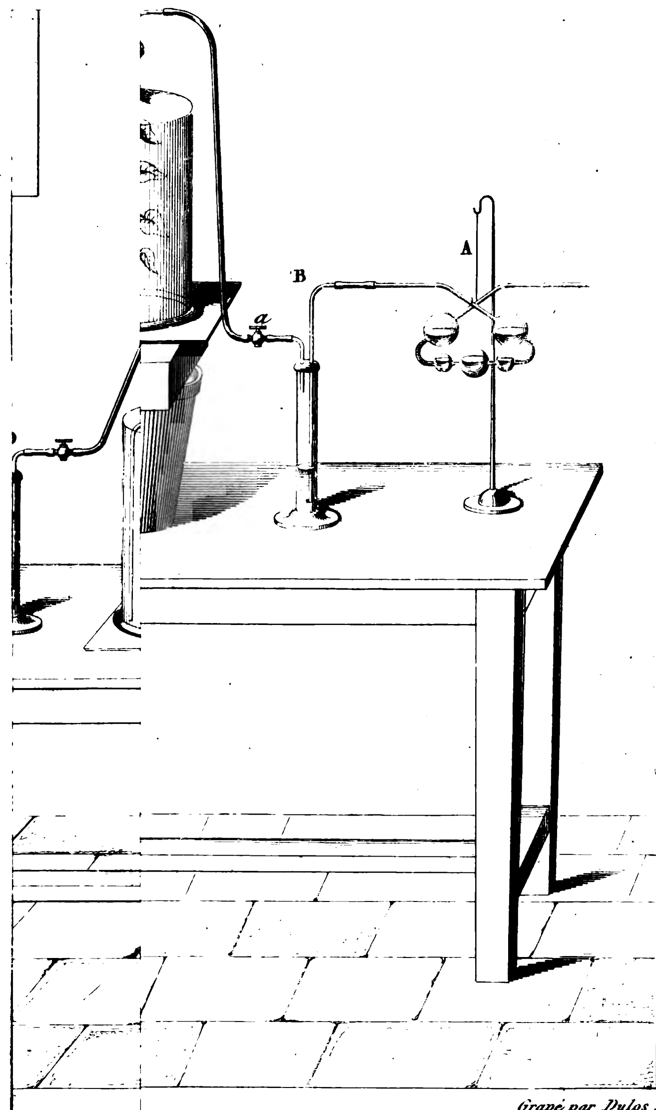
ERRATA.

Page 245, ligne 7, *au lieu de* fig. 1 *lisez* fig. 2.
Page 245, ligne 9, *au lieu de* fig. 2 *lisez* fig. 1.
Page 251, ligne 14, *au lieu de* (1) *lisez* (2).
Page 251, ligne 28, *au lieu de* (2) *lisez* (1).

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-QUATRIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

milatiorenwinder:



Gravé par Dulos.